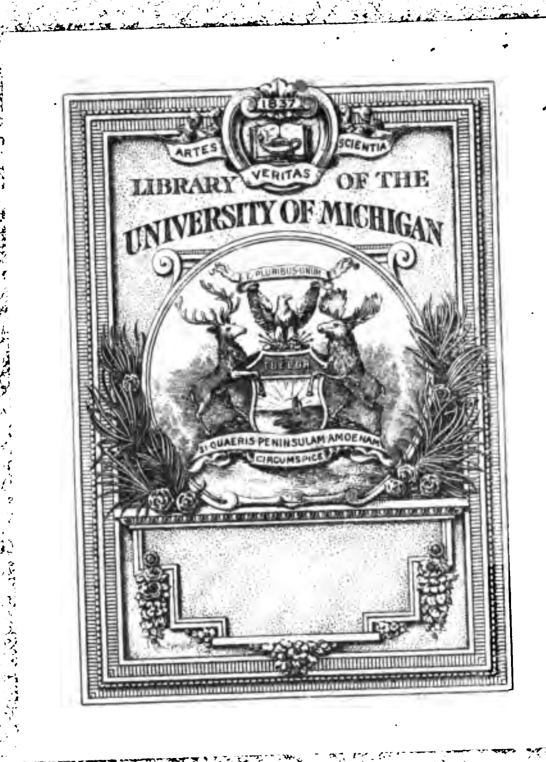
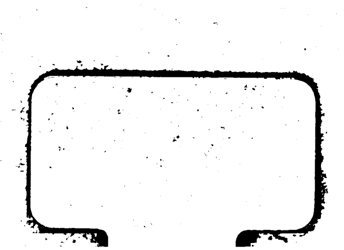
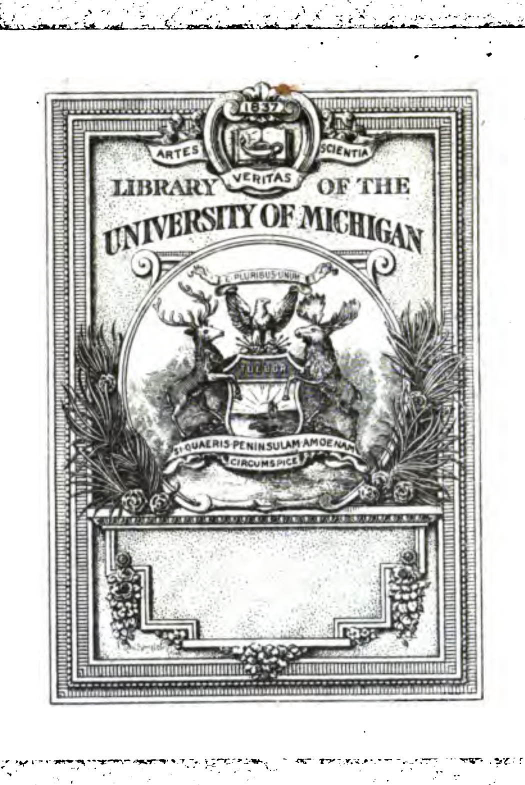

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Chevillet


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RÉSISTANCE AU CONTACT. PRESSION ET COHÉRATION;

PAR M. A. BLANC (1).

CHAPITRE IV.

ACTION DE LA PRESSION SUR LA RÉSISTANCE DE CONTACT.

I. — Formules de Hertz.

La résistance d'un contact dépend évidemment des déformations éprouvées sous l'action de la pression par les corps qui le constituent; l'agrandissement des surfaces de contact diminue la résistance. Or Hertz (1) a donné des formules qui permettent de calculer les déformations subies par les deux corps. Ces formules ont été établies en supposant les corps homogènes, isotropes, élastiques et parfaitement polis, et les déformations très petites. Nous nous placerons tout de suite dans le cas de deux sphères de rayons r et r'. Sous l'action de la pression, les deux sphères se déforment et leurs surfaces se confondent sur une petite région qu'on appelle *surface de pression;* cette surface est, dans le cas considéré, une sphère de rayon R

$$R = \frac{(S + S')\,rr'}{Sr - S'r'}, \tag{1}$$

(1) Voir *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. V, 1905, p. 433.

(2) HERTZ, *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, t. XCII, p. 156

formule où S et S′ sont deux coefficients qui caractérisent les propriétés élastiques de chacune des deux sphères.

La surface de pression est limitée par une courbe qu'on appelle *figure de pression;* c'est ici une circonférence de rayon ρ

$$(2) \qquad \rho = \sqrt[3]{\frac{3(S+S')}{16\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)}p},$$

où p représente la pression normale.

Enfin, pendant qu'elles se déforment, les deux sphères se rapprochent d'une quantité α

$$(3) \qquad \alpha = \frac{3(S+S')}{16}\frac{p}{\rho} = \frac{1}{4}\sqrt[3]{\frac{9}{4}(S+S')^2\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)p^2}.$$

On a fait peu d'expériences pour vérifier directement ces formules. Lafay [1] a mesuré le rapprochement dans le cas de deux sphères, et il a constaté que ce rapprochement ne varie comme la puissance $\frac{2}{3}$ de la pression p, ainsi que le voudrait la formule (3), que si l'on a affaire à des déformations assez considérables; il est, pour les faibles pressions, plus grand que ne le voudraient les formules. Les divergences entre les formules et les résultats de l'expérience s'accentuent quand les déformations sont faibles, contrairement à ce qu'on aurait pu croire d'après les hypothèses faites pour établir ces formules; d'ailleurs le frottement possible entre les deux corps paraît insuffisant pour expliquer ce fait, qui doit avoir une cause dont l'analyse n'a pas tenu compte. Cette cause peut fort bien être l'existence de couches de passage à la surface des métaux.

On peut chercher encore à vérifier les formules de Hertz en mesurant la résistance du contact en fonction de la pression, et en comparant les résultats obtenus à ceux

(1) LAFAY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXIII, 1901, p. 241.

qui se déduisent des formules; celles-ci permettent, en effet, de calculer comment la résistance doit dépendre de la pression. Auerbach ([1]) a étudié le cas d'une poudre métallique que l'on tasse plus ou moins de manière à faire varier sa densité; à densité égale, la résistance d'une telle poudre dépend de l'uniformité de sa distribution et de la grosseur des grains, et d'une façon générale, si la densité décroît en progression arithmétique, la résistance croît en progression géométrique. La variation de la résistance est très rapide pour les faibles densités, et devient ensuite beaucoup plus lente; cette variation rapide du début ne pouvait être prévue d'après les formules de Hertz.

Ce résultat pouvait s'expliquer par la superposition de deux causes tendant à diminuer la résistance : l'agrandissement des surfaces de contact entre particules, et une deuxième cause provenant d'une influence de la pression elle-même en chaque point sur la résistance électrique en ce point.

Meyer ([2]) a étudié la façon dont varie avec la pression la résistance d'un contact simple entre deux sphères d'acier. La pression était établie par des poids dont on faisait varier la valeur; une difficulté rencontrée par Meyer, c'est que, malgré toutes les précautions prises pour éviter les chocs au moment où on en établit la pression, il se produit, pour la même pression, des variations énormes de la résistance initiale. On n'arrivait à avoir des résultats assez concordants qu'en excitant pendant l'expérience un diapason fixé au pied de l'appareil, de façon à entretenir une légère trépidation; et encore ce procédé ne réussit-il que pour des pressions assez fortes. Meyer opérait par pressions décroissantes depuis 1000^g jusqu'à 85^g.

([1]) AUERBACH, *Annalen der Physik*, t. XXVIII, 1886, p. 604.

([2]) Communication de Auerbach sur les expériences de Meyer (*Annalen der Physik*, t. LXVI, 1898, p. 760).

Si l'on calcule la résistance en partant des formules de Hertz, on trouve, en faisant le calcul complètement, une formule de la forme

$$W = A \log \frac{B}{p^{\frac{2}{3}}},$$

les constantes A et B dépendant d'ailleurs des rayons des sphères.

En faisant l'hypothèse que la résistance du contact est inversement proportionnelle à la surface de pression, Meyer obtient une formule d'une forme un peu différente

$$W = \frac{C}{p^{\frac{2}{3}}},$$

qui représente en tous cas une limite supérieure pour la rapidité avec laquelle la résistance doit varier avec la pression.

Or les résultats des expériences ne concordent avec aucune de ces formules; la résistance, d'ailleurs beaucoup trop grande, a une variation trop rapide qui est représentée par une formule de la forme

$$W = \frac{C}{p^{1,07}}.$$

Donc on ne peut pas admettre que la résistance du contact ne dépend que de la déformation; la pression elle-même doit avoir une influence aux divers points de la surface de contact. Meyer montre que, dans les limites des pressions qu'il a pu considérer, les résultats de ses expériences sont exactement expliqués si l'on admet que :

1° La résistance totale est inversement proportionnelle à la grandeur de la surface de contact;

2° La résistance en chaque point de la surface de contact est inversement proportionnelle à la pression qui existe en ce point.

Cette dernière action de la pression doit être surtout

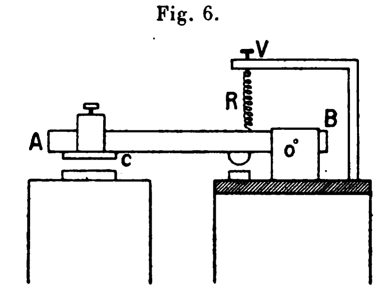
importante quand la pression est très faible, ce qui expliquerait la variation très rapide du début dans les expériences de Auerbach. Il y a donc intérêt à étudier la résistance d'un contact pour des pressions voisines de zéro, de façon à saisir les caractères essentiels de l'action spécifique de la pression sur la résistance, et à les comparer à ceux que nous pourrons constater dans la cohération par le courant.

II. — Appareil.

Il est indispensable pour avoir des résultats réguliers d'éviter les chocs ainsi que les variations brusques de pression ; j'ai utilisé l'attraction sur une pièce de fer doux d'un électro-aimant dans lequel on envoie un courant dont on peut faire varier l'intensité très lentement et sans à-coups.

Un levier AB (*fig.* 6), long de 16^{cm}, est mobile autour

Fig. 6.



d'un axe O; il est formé, pour éviter les flexions, d'une lame de laiton épaisse de 4^{mm} et large de 12^{mm}, dont la plus grande dimension est dans le plan dans lequel s'exercent les forces. L'axe fixe O est formé par une goupille qui s'enfonce dans une pièce de laiton massive portant une rainure pour recevoir le levier AB; on a évité avec soin que la goupille ait le moindre jeu. Le levier est soutenu par un ressort R qu'une vis V permet

de faire monter ou descendre très lentement. Le long du levier on peut déplacer un disque de fer doux C, de 26^{mm} de diamètre, qu'une vis de pression permet de fixer à une distance convenable de l'axe O. Enfin une bille d'acier de 8^{mm} de diamètre est soudée au levier AB à une distance de 3^{cm} de l'axe O; cette bille peut venir s'appuyer sur un petit plan d'acier bien dressé qui forme la deuxième partie du contact dont on mesure la résistance. Le poli des surfaces est poussé, comme toujours, jusqu'au poli spéculaire. Le tout, porté par une planchette, est solidement fixé à un support très stable qui laisse dépasser la plus grande partie du levier AB; on peut donner un mouvement vertical au support à l'aide d'une crémaillère, ce qui permet de régler la distance de l'électro-aimant au disque de fer doux C.

L'électro-aimant est constitué par une bobine munie d'un noyau de fer doux de même section que le disque C. Cette bobine est longue de 20^{cm} et porte vingt-six tours de fil par centimètre. Elle est posée directement sur la table, exactement au-dessous du disque C. Le courant qui passe dans l'électro-aimant, fourni par une batterie d'accumulateurs, traverse une résistance liquide qui sert à faire varier son intensité. Cette résistance consiste en une auge allongée contenant une dissolution de sulfate de cuivre dans laquelle plongent deux électrodes de cuivre; l'une d'elles est fixe et l'autre peut être rapprochée ou éloignée à l'aide d'une vis actionnée par une manivelle. On peut ainsi avoir des variations d'intensité lentes et continues. L'intensité du courant est donnée par un ampèremètre au vingtième d'ampère.

Le système formé par le contact et l'électro-aimant est isolé de la table qui porte les appareils de mesure; les fils qui partent du contact et ceux qui amènent le courant dans l'électro-aimant sont fixés au plafond sur une grande partie de leur longueur.

Pour faire une série de mesures, on commence par établir dans l'électro-aimant un courant de faible intensité, puis on agit sur la vis V de façon à amener la bille très près de toucher le plan d'acier; le disque C se trouve alors à une distance du noyau de l'électro-aimant qui a varié, suivant les cas, entre 2^{mm} et 5^{mm}. Il suffit ensuite d'augmenter très peu l'intensité pour que le courant commence à passer à travers le contact; l'intensité du courant qui passe dans l'électro-aimant au moment où la résistance du contact cesse d'être infinie n'a servi qu'à aider le poids total du système à vaincre la traction exercée par le ressort R, mais, à partir de ce moment, le levier AB est immobile, le ressort R exerce une traction constante, et les augmentations de l'intensité servent uniquement à exercer des pressions croissantes sur le contact. Comme l'aimantation du noyau de l'électro-aimant et du disque C n'a jamais été bien grande, on peut admettre que la pression exercée est proportionnelle au carré de l'intensité, en tenant compte naturellement de l'intensité qu'avait le courant au moment où le contact s'est réellement établi.

Le même appareil permet d'opérer si l'on veut par pressions décroissantes : il suffit de retourner la pièce C, de façon que le disque de fer doux soit au-dessus du levier AB, et de disposer également l'électro-aimant au-dessus du disque. La pression initiale est due au poids du système, la vis V étant complètement abaissée et, quand on fait passer le courant dans l'électro-aimant, la diminution de la pression initiale est à chaque instant proportionnelle au carré de l'intensité de ce courant.

Le contact fait partie d'un pont de Wheatstone, mais on ne mesure pas sa résistance en établissant chaque fois l'équilibre, ce qui serait long et exigerait qu'on interrompe souvent le courant qui sert à la mesure. On laisse sur le pont une résistance fixe et on lit simplement la position de la tache du galvanomètre sur l'échelle; on en

déduit ensuite la résistance en mettant à la place du contact une boîte de résistances et dressant le tableau qui donne pour chaque résistance la position correspondante de la tache. Ce procédé permet d'effectuer plus rapidement une série de mesures, et surtout de ne pas perdre de vue la tache du galvanomètre, de sorte que, si une perturbation quelconque se produisait, due par exemple à une trépidation trop accentuée du sol ou à un bruit trop intense, on en serait immédiatement prévenu par un déplacement brusque de la tache.

III. — Variation de la résistance avec le temps pour une pression donnée.

I. Si l'on établit un courant d'intensité déterminée dans l'électro-aimant, c'est-à-dire une pression donnée sur le contact, on constate que la résistance ne prend pas une valeur fixe, mais diminue pendant longtemps avec les mêmes caractères que nous retrouverons pour la cohération par le courant : la diminution de résistance, d'abord très rapide, devient beaucoup plus lente, et la résistance paraît tendre vers une valeur limite. C'est ce que montrent les exemples suivants :

I. — *Intensité maxima dans le contact :* 0,06 milliampère.

Temps en secondes.	Résistance.
0	1940
30	842
60	460
90	314
120	260
180	250
210	240

II. — *Intensité maxima dans le contact :* 0,24 milliampère.

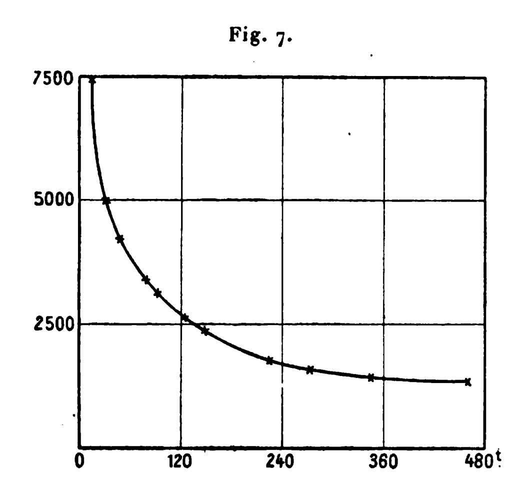
Temps en secondes.	Résistance.
0	733
30	600
60	520
90	457
120	390
150	362
180	352

III. — *Intensité maxima dans le contact :* 0,24 milliampère.

Temps en secondes.	Résistance.	Temps en secondes.	Résistance.
0	10000	135	2735
15	7500	165	2175
30	5000	225	1770
45	4225	285	1500
75	3440	345	1375
105	2950	465	1335

Dans ces exemples les temps sont comptés à partir du moment où la tache se déplace assez lentement pour qu'on puisse faire une lecture. La courbe de la figure 7 correspond au Tableau III.

Fig. 7.



On voit que, dans la partie de la courbe où l'on peut suivre les variations de la résistance, sa diminution avec le temps peut être considérable. Elle est facilitée par des trépidations très légères; un choc violent fait, au contraire, remonter brusquement la résistance, qui se remet ensuite à diminuer. C'est encore une analogie avec la cohération.

Ce phénomène ne tient pas à la façon dont on réalise ici les pressions, car il se reproduit si l'on supprime le courant dans l'électro-aimant et si l'on charge d'un poids le disque de fer doux C retourné. On obtient une courbe qui a la même allure, mais qui est moins régulière, surtout au début, parce que la pression est établie d'une façon qui manque de continuité.

On ne peut songer non plus à attribuer la diminution de résistance du contact à l'action du courant qui la traverse. L'intensité de ce courant est trop faible, surtout dans le Tableau I, pour que le phénomène ordinaire de la cohération puisse intervenir; il ne commence à se produire que pour des intensités plus grandes, comme nous le verrons (Chap. V). D'ailleurs on peut s'assurer directement que le courant n'est pour rien dans le phénomène. Il suffit de n'établir le courant dans le contact que juste pendant le temps nécessaire pour faire les lectures, et de le supprimer pendant le reste du temps : la résistance n'en diminue pas moins. C'est ainsi qu'a été faite la série suivante :

Temps en secondes.	Résistance.
0	478
15	455
45	425
60	420
120	398
180	392

Quand la résistance est devenue à peu près fixe, si l'on augmente de nouveau la pression, elle se remet à diminuer, vite d'abord, puis de plus en plus lentement en tendant vers une nouvelle limite inférieure à la première.

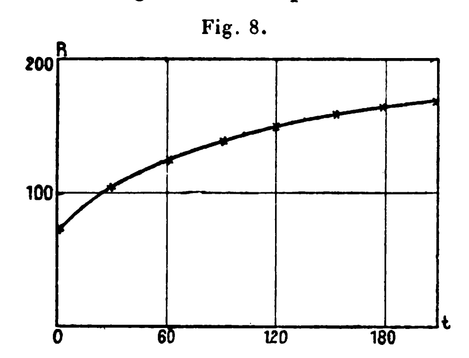
II. Si l'on opère par des pressions décroissantes et qu'on produise une certaine diminution de la pression initiale, en établissant dans l'électro-aimant un courant d'intensité déterminée, on constate encore que la résistance ne prend pas tout de suite une valeur fixe, mais elle tend

vers une valeur limite, en augmentant d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement; on utilise pour cela l'appareil de la façon qui a été précédemment indiquée pour avoir des pressions décroissantes. Voici quelques exemples de ce fait :

I. *Intensité maxima dans le contact :* 0,24 milliampère.		II. *Intensité maxima dans le contact :* 0,02 milliampère.	
0	66,6	0	83,4
30	107	30	130
60	128	60	180
90	140	90	216,6
120	147	120	266
150	155	150	318
180	162	195	377
210	170		

La courbe de la figure 8 correspond au Tableau I.

Fig. 8.



Si l'on diminue encore la pression, quand la résistance est devenue à peu près fixe, la résistance se remet à augmenter; si au contraire on augmente la pression à ce moment, elle se met à diminuer.

Il est peu probable que ces phénomènes soient dus à la déformation qui se produit sous l'action de la pression, car ils s'atténuent quand la pression augmente; ils doivent

être attribués à la modification qu'on est amené à admettre, comme nous l'avons vu, en chaque point de la surface de contact. Nous pouvons conclure de ce qui précède que :

1° Quand, en faisant croître la pression, on augmente la surface de contact, la modification en question ne se produit pas instantanément dans les régions nouvelles qui viennent se toucher.

2° De même quand, en faisant décroître la pression, on tend à diminuer la surface du contact, ce n'est pas instantanément que la résistance prend la valeur qui doit correspondre à la nouvelle surface.

IV. — Variation de la résistance avec la pression.

On fait croître progressivement la pression en augmentant l'intensité du courant qui passe dans l'électro-aimant, et on lit simultanément les indications de l'ampèremètre, qui donne l'intensité de ce courant, et du galvanomètre, qui donne la résistance du contact. Cette résistance diminue d'abord extrêmement vite quand la pression est encore voisine de zéro, puis beaucoup plus lentement, l'allure de la courbe rappelant celle des courbes données par Auerbach pour la résistance d'une limaille métallique en fonction de sa densité.

Quand la pression est très faible, la résistance du contact est très instable; elle est très sensible aux trépidations les plus légères et aux ondes sonores. Aussi il y a intérêt à décrire la courbe le plus vite possible sans attendre, pour chaque valeur de la pression, que la résistance soit devenue tout à fait fixe; la courbe obtenue est d'autant plus régulière qu'elle a été décrite plus vite, car les perturbations ont eu moins d'importance. On fait donc croître la pression d'une façon lente, mais continue, sans arrêt appréciable, en agissant très régulièrement sur le rhéostat liquide. Voici quelques exemples des résultats obtenus :

I. — *Intensité maxima dans le contact :* 0,3 milliampère.

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
amp 0,3	5000	0,09
0,32	481	0,102
0,34	322	0,115
0,42	227	0,176
0,44	200	0,193
0,5	123	0,25
0,6	70	0,36
0,8	42	0,64
1	25	1
1,2	15	1,44
1,5	6,6	2,25

II. — *Intensité maxima dans le contact :* 0,2 milliampère.

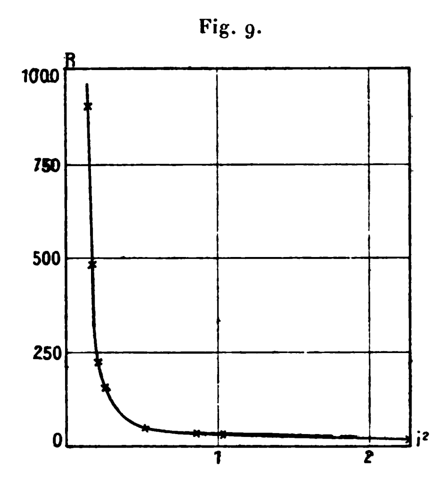
Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
amp 0,33	10000	0,109
0,35	2000	0,122
0,38	910	0,144
0,4	482	0,16
0,44	222	0,193
0,5	145	0,25
0,7	47	0,49
0,9	25	0,81
1	20	1
1,5	7,5	2,25

III. — *Intensité maxima dans le contact :* 0,02 milliampère.

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
amp 0,72	10000	0,518
0,82	5000	0,67
0,92	2000	0,828
1	1200	1
1,13	730	1,277
1,34	400	1,796
1,75	160	3,063
2	120	4

La courbe de la figure 9 représente les résultats contenus dans le Tableau II, en portant en abscisses les carrés des intensités dans l'électro-aimant, c'est-à-dire

Fig. 9.



des quantités proportionnelles aux pressions exercées sur le contact, et en ordonnées les résistances du contact.

Comme ces résistances sont mesurées sans attendre qu'elles soient devenues complètement fixes, elles doivent être un peu trop grandes. Si l'on opère par pressions décroissantes, en disposant l'appareil comme je l'ai indiqué, et en décrivant encore la courbe assez vite, sans attendre que les résistances aient tout à fait cessé d'augmenter pour chaque valeur de la pression, on aura au contraire des résistances un peu trop petites.

D'ailleurs, la forme de la courbe est la même : la variation de la pression est faible pour les grandes pressions, très rapide quand on est au voisinage d'une pression nulle. En voici deux exemples :

I. — *Intensité maxima dans le contact :* 0,3 milliampère.

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
amp 0	10,9	0
0,3	10,9	0,09
0,8	11,9	0,64
1	13,9	1
1,1	23	1,21
1,2	44	1,44
1,25	62,5	1,56
1,3	105	1,69
1,35	282	1,82
1,4	985	1,96
1,45	supérieure à 10000	2,10
1,5	∞	2,25

II. — *Intensité maxima dans le contact :* 0,02 milliampère.

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
amp 0	20	0
0,5	20	0,25
1,2	35	1,44
1,3	50	1,69
1,4	180	1,96
1,5	∞	2,25

La courbe de la figure 10 correspond au Tableau I, en portant toujours en abscisses les carrés des intensités dans l'électro-aimant.

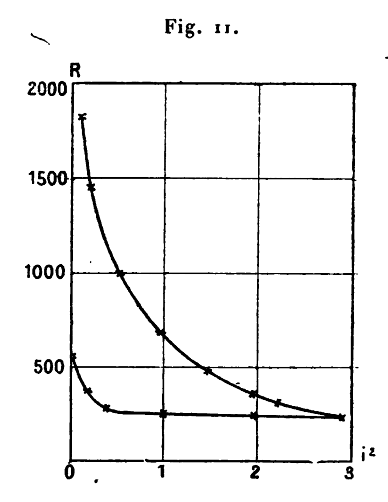
Enfin, après avoir fait croître la pression en augmentant l'intensité dans l'électro-aimant, on peut la diminuer de nouveau, en rediminuant l'intensité. On obtient une

deuxième courbe, d'abord presque horizontale quand la pression commence à décroître, et qui est tout entière

Fig. 10.

située au-dessous de la première, comme on peut le voir

Fig. 11.



dans les Tableaux suivants et sur la courbe de la figure 11 qui correspond au deuxième Tableau.

I. — *Intensité maxima dans le contact :* 0,3 milliampère.

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
amp 0,35	3600	0,12
0,4	3200	0,16
0,5	2900	0,25
0,7	2200	0,49
0,8	1880	0,64
1	1450	1
1,2	985	1,44
1,4	700	1,96
1	700	1
0,8	770	0,64
0,6	870	0,36
0,5	925	0,25
0,4	985	0,16
0,3	1090	0,09
0	1270	0

II. — *Intensité maxima dans le contact* : 0,9 milliampère.

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
amp 0,35	1807	0,12
0,4	1650	0,16
0,5	1420	0,25
0,6	1160	0,36
0,7	1000	0,49
0,9	733	0,81
1	650	1
1,2	485	1,44
1,4	390	1,96
1,5	342	2,25
1,7	270	2,89
1,4	275	1,96
1,2	288	1,44
1	297	1
0,8	323	0,64
0,6	362	0,36
0,5	390	0,25
0,4	428	0,16
0	580	0

Ce fait n'est pas dû uniquement à ce que, en parcourant les deux courbes dans les deux sens, on n'attend pas que les résistances se soient fixées; on peut, en effet, revenir à une intensité bien plus faible que celle où le courant avait commencé à passer pour les intensités croissantes, sans que le courant cesse maintenant de passer. Le contact garde une résistance finie, fixe avec le temps quand on attend assez; *il y a donc dans le phénomène une partie irréversible.*

Cette diminution de pression irréversible ne peut pas être attribuée à une cohération produite par le courant qui sert aux mesures de résistance, son intensité est toujours trop faible pour qu'il puisse avoir une action sensible. D'ailleurs le même phénomène se produit si l'on va d'une pression faible à une pression plus forte et si l'on revient à la pression primitive, aucun courant ne passant dans le contact pendant ce temps. Exemple : l'intensité du courant étant de 0,9 ampère dans l'électro-aimant, la résistance du contact est de 489 ohms; on supprime le courant qui traverse le contact et l'on augmente graduellement l'intensité dans l'électro-aimant jusqu'à 2 ampères, puis on la ramène à 0,75 ampère, c'est-à-dire à une valeur plus faible que celle dont on était parti : la résistance du contact n'est plus que de 70 ohms.

Je me suis assuré d'autre part que l'hystérésis du noyau de l'électro-aimant ne pouvait intervenir; rien n'est changé au phénomène quand on envoie dans l'électro-aimant un courant alternatif à 42 périodes. On ne peut alors aller que jusqu'à des pressions assez faibles; si la pression est trop grande, il se produit dans le contact des vibrations qui rendent toute lecture du galvanomètre impossible. Toutefois la région où l'on peut faire facilement des lectures est assez étendue pour qu'on puisse voir que la courbe obtenue par diminution de pression présente les mêmes caractères. Exemple :

Intensité maxima dans le contact : 0,3 milliampère.

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.
amp	
0	∞
0,8	supérieure à 10000
1,2	2200
1,4	1455
1,6	684
1,8	500
1,6	512
1,4	680
1,2	822
0,8	1272
0,4	1455
0	1576

Il n'y a pas non plus à faire intervenir un frottement dans l'appareil au moment où le contact s'établit, ou cesse, car la disparition ou l'établissement du contact se produisent pour la même intensité dans l'électro-aimant, quand on n'augmente pas sensiblement la pression entre les deux.

Enfin, pour examiner si des flexions se produisaient dans l'appareil, j'ai fixé à l'extrémité A du levier AB (*fig.* 6) un micromètre tracé sur verre, que j'examinais avec un microscope muni d'un oculaire à réticule. J'ai constaté qu'il fallait aller à des pressions beaucoup plus fortes que celles ordinairement employées pour avoir un déplacement du micromètre égal à $\frac{1}{50}$ de millimètre et que, dans tous les cas, le micromètre revenait exactement à sa position primitive quand la pression reprenait elle-même la même valeur.

Il faut donc conclure de ce qui précède que la modification qui se produit dans le contact sous l'influence de la pression ne disparaît pas complètement quand on

revient à une pression faible. *Elle a pour effet d'augmenter l'adhérence entre les surfaces métalliques.*

Or Shaw [1] a étudié l'adhérence de deux surfaces métalliques avant et après la cohération, et il a constaté qu'elle était toujours notablement plus grande après qu'avant. C'est une analogie de plus entre l'effet de la pression et celui du courant, d'autant plus qu'un choc fait disparaître la diminution de résistance qui subsiste après qu'on a soumis le contact à de fortes pressions, de même qu'il fait disparaître celle qui subsiste après qu'on l'a soumis à de fortes intensités.

Revenons au Tableau II de la page 17; la figure 9 ne contient pas tous les résultats de ce Tableau parce que l'échelle des ordonnées est trop grande; mais on voit cependant que le début de la courbe, pour les pressions voisines de zéro, correspond à une variation de la résistance en fonction de la pression beaucoup plus rapide que celle qui résulterait des formules de Hertz.

Il résulte de ce Tableau que le contact a dû s'établir pour une intensité dans l'électro-aimant voisine de 0,32 ou 0,31; prenons 0,31. Cette intensité n'est pas définie avec une très grande précision, mais cela n'est pas gênant dès qu'on l'a dépassée d'une quantité un peu notable. La pression au contact est proportionnelle au carré de l'intensité du courant de l'électro-aimant, diminué du carré de 0,31. Afin de représenter la courbe tout entière, nous porterons en abscisses les logarithmes de cette quantité proportionnelle à la pression, et en ordonnées les logarithmes de la résistance. On voit sur la courbe (*fig.* 12) que le coefficient angulaire de la tangente diminue en valeur absolue d'une manière régulière, et que, pour les derniers points, la courbe se confond déjà sensiblement avec une ligne droite. Le coefficient angulaire de cette

---

(1) SHAW, *Philosophical Magazine*, t. I, 1901, p. 265.

droite, d'ailleurs assez mal déterminé sur la courbe, est voisin de — 1,09, ce qui correspondrait à une formule de la forme

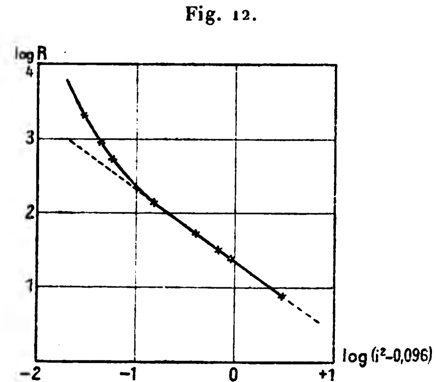
$$R = \frac{C}{p^{1,09}},$$

alors que Meyer donne, comme nous l'avons vu,

$$R = \frac{C}{p^{1,07}}.$$

Or la formule de Meyer correspond à des pressions

Fig. 12.



comprises entre 85g et 1000g, tandis que les derniers points de la courbe de la figure 14 correspondent à des pressions voisines de 30g à 40g seulement, comme je l'ai constaté en reproduisant les mêmes résistances de contact à l'aide d'un poids marqué placé sur le disque C retourné (*fig.* 6). Ainsi la formule de Meyer s'applique déjà très sensiblement pour ces pressions, et notre courbe se raccorde parfaitement avec la sienne.

V. — Cohération pendant les variations de pression.

Les analogies déjà indiquées entre l'action de la pression et la cohération se préciseront par l'étude de la façon dont une de ces actions modifie l'autre.

I. Supposons qu'on fasse croître progressivement la pression qui s'exerce sur le contact, de façon à commencer de décrire la courbe, puis qu'on cohère, soit en produisant une étincelle dans le voisinage, soit en soumettant le contact pendant un instant à un courant d'intensité suffisante. Il en résulte une diminution brusque de la résistance; si l'on continue alors à augmenter la pression, on constate que *l'augmentation de la pression n'a d'abord aucun effet :* la résistance reste constante pendant un temps notable et se remet ensuite à diminuer. *Il semble que l'effet de la cohération a été de devancer celui de l'augmentation de pression,* de telle sorte que ce dernier ne recommence à se produire que pour une augmentation de pression suffisante à partir du moment où l'on a cohéré le contact. Il est d'ailleurs indispensable de faire varier la pression avec les plus grandes précautions, de façon à éviter les augmentations trop brusques et les à-coups; sinon il peut arriver parfois qu'il se produise une décohération légère : la résistance, après être restée constante, augmente un peu, puis se remet à diminuer. Ceci ne se produit jamais quand l'augmentation de pression est assez lente : la diminution de résistance produite par la cohération est acquise pour la pression, et celle-ci se contente de la pousser plus loin quand elle devient suffisante pour cela.

La partie horizontale de la courbe est d'autant plus nettement marquée que la cohération qui la précède a été plus notable. Voici quelques séries de mesures :

I. — *Intensité maxima dans le contact :* 0,02 milliampère.

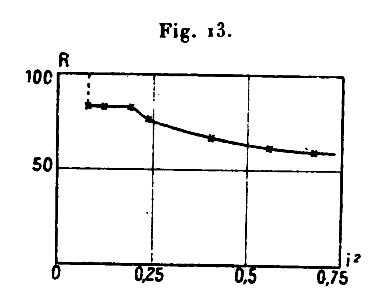
Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
amp 0,25	10000	0,0625
0,27	2500	0,073
Cohération		
0,27	84	0,073
0,3	84	0,09
0,325	84	0,105
0,4	84	0,16
0,475	76,5	0,225
0,625	69,4	0,39
0,75	62,3	0,56
0,825	50,9	0,68
0,9	34,7	0,81
1	26,7	1
1,1	24	1,21
1,2	10	1,44

II. — *Intensité maxima dans le contact :* 0,02 milliampère.

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
amp 0,225	10000	0,0506
Cohération		
0,225	45,4	0,0506
0,3	45,4	0,09
0,35	45,4	0,122
0,4	42,7	0,16
0,5	40	0,25
0,6	38,6	0,36
0,75	34,7	0,56
1	29,4	1
1,2	26,6	1,44
1,3	24	1,69
1,5	18,9	2,25

La courbe de la figure 16 correspond au premier Tableau, en portant en abscisses les carrés des intensités dans l'électro-aimant.

Fig. 13.

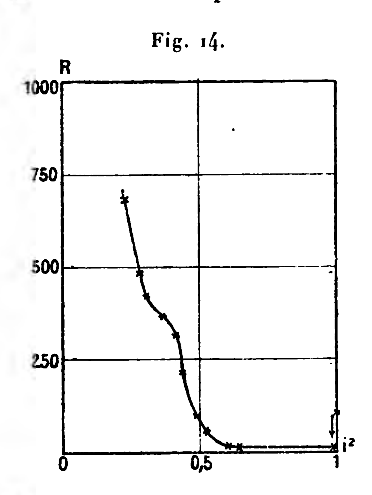


Une remarque importante à faire, c'est que la résistance est beaucoup plus stable après la cohération qu'avant. Ainsi, si l'on met sur la table qui porte le cohéreur un diapason entretenu électriquement, la résistance est très peu fixe quand la pression est encore faible; mais elle devient très fixe pour la même pression dès qu'elle a été cohérée, par exemple par une étincelle éclatant dans le voisinage.

II. — On peut encore cohérer le contact pendant qu'on diminue progressivement la pression, en diminuant l'intensité du courant qui passe dans l'électro-aimant; la résistance tombe brusquement, puis, quand on continue à diminuer la pression, elle reste un moment presque constante *comme elle le fait lorsqu'on commence à revenir en arrière après être allé jusqu'à une pression assez grande,* et elle se remet ensuite à augmenter d'une *façon continue,* si l'on fait varier la pression avec précaution, sans qu'il se produise jamais de décohération ou de variation brusque. Quand la cohération a été notable, la courbe présente seulement un léger coude, dû à ce que la modification du contact produite par la cohération, plus instable, disparaît la première, et qu'on a ensuite l'augmentation de résistance ordinaire par diminution de

pression. Mais, sauf ce coude, qui s'atténue d'ailleurs si la cohération est moins grande et si l'on fait varier la pression très lentement, on ne peut distinguer l'augmentation de résistance due à la décohération de celle qui correspond à la diminution de pression.

Fig. 14.



C'est ce qu'on peut voir sur les Tableaux suivants et sur la courbe de la figure 14, qui correspond au Tableau I.

Intensité maxima dans le contact : 0,3 milliampère.

I.

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
1	95,8	1
Cohération		
1	1,5	1
0,8	2	0,64
0,78	11,8	0,61
0,75	30	0,56
0,725	60	0,525
0,7	119	0,49

I (suite).

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
0,66	211,5	0,43
0,64	326,5	0,41
0,6	391,4	0,36
0,56	418	0,31
0,54	484	0,29
0,51	700	0,26

II.

Intensité dans l'électro-aimant.	Résistance du contact.	Carré de l'intensité dans l'électro-aimant.
1,275	172	1,62
Cohération		
1,275	1,5	1,62
1,09	5	1,19
1	19	1
0,95	40	0,90
0,9	118	0,81
0,88	234	0,77
0,86	331	0,74
0,85	604	0,72
0,84	953	0,70
0,78	1454	0,61
0,74	1758	0,55
0,68	4000	0,46

En somme, on peut conclure de ce qui précède qu'il se produit dans l'action de la pression des phénomènes qu'on ne peut expliquer par les seules propriétés élastiques. A la déformation élastique s'ajoute en chaque point de contact une modification spéciale qu'il est naturel de localiser dans les couches de passage dont il faut admettre l'existence à la surface des métaux.

D'autre part, puisque l'action de la pression présente des analogies étroites avec le phénomène de la cohération,

nous sommes amenés à penser que la cohération est elle-même due à la production de la même modification. Quant à cette dernière, elle doit consister en une soudure des couches de passage par diffusion, de telle sorte que, dans leur épaisseur, les propriétés du métal tendent à devenir les mêmes que dans les couches profondes.

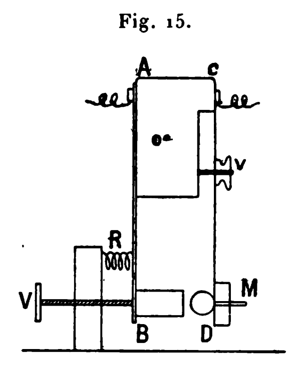
CHAPITRE V.

ACTION DU COURANT SUR LA RÉSISTANCE DE CONTACT.

I. — Appareil et méthode de mesure.

Le contact étudié est réalisé entre une bille d'acier et un plan d'acier. Après plusieurs essais, je me suis arrêté au dispositif suivant qui permet un réglage facile : un bloc d'ébonite ou de fibre, mobile autour d'un axe horizontal O, porte à l'extrémité d'une lame rigide AB un

Fig. 15.



petit cylindre d'acier dont la base a été parfaitement dressée et polie ; le bloc isolant porte en outre une lame flexible CD formant ressort, terminée par une bille d'acier de 8^{mm} de diamètre. Quand le ressort CD est vertical, la bille ne touche pas le cylindre ; on peut l'en amener très

près en agissant sur la vis v. On achève de réaliser le contact en inclinant tout le système autour de l'axe O à l'aide de la vis V qui agit sur la lame AB : le ressort fléchit simplement par le poids de la bille et la pression dépend de l'inclinaison. Si le poids de la bille est insuffisant, on peut ajouter en M une masse additionnelle, qui permet d'obtenir des pressions plus fortes. Un ressort à boudin R ramène le système en arrière quand on dévisse la vis V.

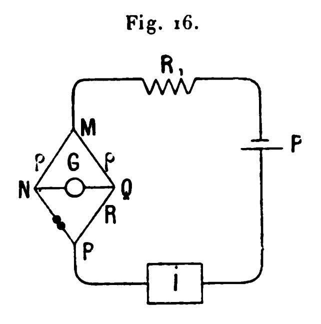
Le cylindre et la bille étaient polis avec le plus grand soin, d'abord au papier d'émeri fin, puis au rouge d'Angleterre et enfin essuyés avec une peau de chamois. Ce polissage était répété fréquemment, de façon que les surfaces fussent toujours très brillantes et dépourvues d'oxydation; le réglage de la pression pour obtenir de fortes résistances est alors plus délicat que si les surfaces sont légèrement oxydées, mais on se trouve dans des conditions mieux définies. On pouvait d'ailleurs obtenir facilement, avec le dispositif précédent, des résistances de plusieurs milliers d'ohms.

Il est essentiel de mettre le contact à l'abri des trépidations qui produiraient des perturbations considérables. Pour cela l'appareil était porté par un trépied lourdement chargé, reposant, par l'intermédiaire de cales épaisses de caoutchouc, sur un sol très stable; les fils qui amènent le courant au contact, étaient fixés au plafond sur une grande partie de leur longueur, avant de rejoindre les appareils de mesure.

On mesure la résistance du cohéreur par la méthode ordinaire du pont de Wheatstone, et c'est le courant même qui sert à la mesure qui agit sur le cohéreur et fait varier sa résistance. Ce courant est fourni par un accumulateur d'une force électromotrice de 2^{volts}; afin de pouvoir faire varier son intensité, on a intercalé entre l'accumulateur et le pont une boîte de résistance à plots R_1, dont on peut

faire varier la résistance très rapidement; les deux branches supérieures du pont ont la même résistance ρ, le cohéreur se trouve en C, et l'on établit l'équilibre en

Fig. 16.



donnant une valeur convenable R à la résistance de la branche PQ. Enfin un inverseur I permet de changer le sens du courant dans le pont tout entier, et par conséquent dans le cohéreur C.

Quand l'équilibre est établi, la résistance du cohéreur est égale à R, de plus il est facile de connaître l'intensité i du courant qui traverse le contact, ainsi que la différence de potentiel e qui existe de part et d'autre de ce contact. On a, E étant la force électromotrice de l'accumulateur,

$$i = \frac{E}{2R_1 + \rho + R},$$

et, par conséquent,

$$e = \frac{ER}{2R_1 + \rho + R}.$$

Cette méthode présente un avantage sur celles où le courant qui sert à mesurer la résistance du cohéreur est différent du courant qui agit sur cette résistance; c'est qu'elle donne la résistance pendant la cohération même et permet de suivre toutes ses variations. L'intensité du courant qui traverse le contact n'a jamais dépassé $\frac{1}{10}$ d'ampère, ce qui est suffisant.

Quand, en agissant sur la boîte de résistance R, on augmente l'intensité du courant qui passe dans le cohéreur, la résistance de celui-ci diminue, et c'est ce phénomène qu'il s'agit d'étudier.

II. — Variation de la résistance avec le temps pour une intensité donnée.

Un premier caractère du phénomène, c'est que le temps y intervient d'une façon très importante.

Le contact ayant été réglé de façon à avoir une grande résistance, on établit brusquement à travers ce contact un courant d'intensité déterminée, en diminuant la résistance R_1 de la boîte à plots. La résistance du contact tombe presque instantanément à une valeur beaucoup plus faible, et elle continue à diminuer peu à peu, d'abord rapidement, puis plus lentement, en paraissant tendre vers une limite. Ce sont les caractères que nous avons déjà constatés avec la pression (Chap. IV). On peut suivre cette diminution progressive pendant plusieurs heures [1]. On ne s'astreint pas à rétablir l'équilibre dans le pont de Wheatstone à chaque mesure; cela prendrait du temps et exigerait qu'on interrompît et rétablît le courant, ce qui pourrait influer sur la vitesse de variation de la résistance. On détermine par quelques essais préliminaires de quel ordre est la résistance qu'il s'agira de suivre, et l'on met sur le pont une résistance telle que la tache du galvanomètre se trouve, après que le courant sera établi, dans les limites de l'échelle. On note simplement les positions successives de cette tache, et l'on en déduit ensuite les résistances correspondantes en mettant à la place du cohéreur une boîte de résistances marquées. Malgré tout il est impossible de tracer le début de la

[1] L'échauffement ordinaire par le passage du courant, auquel on pourrait songer, aurait pour effet d'augmenter la résistance.

courbe, la tache se déplaçant trop rapidement; on ne peut commencer à faire de lecture que 2 ou 3 secondes après que le courant a commencé de passer. Quand la chute de résistance a considérablement diminué, il apparaît des irrégularités dans la courbe, qui sont dues à l'influence des trépidations qu'on ne peut jamais éliminer complètement. L'effet des trépidations très légères est de faciliter la diminution de la résistance.

Ainsi, la résistance initiale étant de plusieurs milliers d'ohms, on établit à travers le contact un courant de $\frac{1}{25}$ d'ampère; la résistance tombe vers 121^{ohms} et l'on a, à partir de l'instant où l'on peut faire la première lecture, les valeurs suivantes :

$i = \frac{1}{25}$ d'ampère.

Temps.	Résistance.
m	
0	121
5	118
10	115,5
22	112
29	108,6
33	108
150	107,5

Il apparaît dans cet exemple, où l'observation a été prolongée pendant 2 heures 30 minutes, quelques irrégularités; mais la variation est toujours très régulière pendant les premières minutes, comme le montrent les exemples suivants :

I. — $i = \frac{1}{120}$ d'ampère.

Temps.	Résistance.
0 seconde	46,4
15 secondes	43,1
30 »	42
45 »	41,4
1 minute	40,9

I (suite). — $i = \frac{1}{120}$ d'ampère.

Temps.	Résistance.
2 minutes	39,9
3 »	39,1
4 »	38,6
5 »	38,3
6 »	37,9

II. — $i = \frac{1}{60}$ d'ampère.

Temps.	Résistance.
0 seconde	19,7
15 secondes	»
30 »	18,4
45 »	18,2
1 minute	17,6
2 minutes	17,1
3 »	16,5
4 »	16,4
5 »	16,2
6 »	16,1

III. — $i = \frac{1}{30}$ d'ampère.

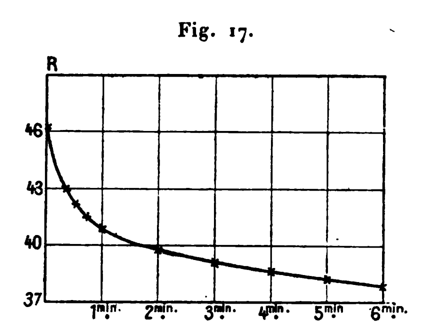
Temps.	Résistance.
0 seconde	8,9
15 secondes	8,4
30 »	8,2
45 »	8,1
1 minute	8
2 minutes	7,8
3 »	»
4 »	7,7
5 »	»
6 »	7,6

La courbe de la figure 17 représente la variation de résistance quand $i = \frac{1}{120}$ d'ampère.

Remarquons que la forme de ces courbes doit dépendre à la fois de la manière dont se produit avec le temps la modification, quelle qu'elle soit, qui amène la diminution

de résistance, et d'autre part de la manière dont la résistance diminue en fonction de cette modification.

Fig. 17.



I. Quand on a attendu assez longtemps, et que la résistance est devenue à peu près fixe, si l'on revient à une intensité plus faible, le cohéreur prend une résistance qui n'est pas la même, comme nous le verrons, que celle qu'il avait pour l'intensité maxima à laquelle il a été soumis, mais qui est parfaitement fixe; le temps n'a aucune influence, et la résistance n'a aucune tendance à augmenter, même en attendant plusieurs heures.

Ainsi la résistance du cohéreur étant de 510 ohms quand la résistance de la boîte à plots est de 10000, ce qui correspond à $i = \frac{1}{10000}$ d'ampère, on fait passer dans le contact un courant de $\frac{1}{100}$ d'ampère, jusqu'à ce que la résistance soit à peu près constante. Elle est alors égale à $27^{\text{ohms}},5$; si l'on rétablit l'intensité primitive, elle est de 22 ohms, et elle garde désormais cette valeur, si bien qu'elle est encore rigoureusement de 22 ohms, après 5 heures. Je pourrais citer de nombreux exemples de cette fixité.

En outre, la nouvelle résistance est beaucoup plus stable que la grande résistance primitive. Tandis que celle-ci était très sensible aux moindres trépidations, et même aux ondes sonores un peu fortes qui arrivaient sur

le cohéreur, la résistance faible obtenue par le passage du courant ne bouge que par un choc assez énergique et, quand elle bouge, elle n'oscille jamais autour de sa valeur, mais elle remonte brusquement à une valeur beaucoup plus grande, de même ordre que celle d'où on était primitivement parti.

II. Quand un courant d'intensité déterminée a cessé d'agir sur le cohéreur et que la résistance est devenue constante, si l'on augmente l'intensité, une nouvelle diminution progressive se produit, faisant tendre la résistance vers une nouvelle limite inférieure à la première. La nouvelle chute présente les mêmes caractères que la précédente : sa vitesse diminue très rapidement; sa grandeur et sa vitesse moyenne sont d'autant plus grandes que l'augmentation de l'intensité est elle-même plus grande.

III. Si l'on modifie l'intensité avant que la résistance ait fini de diminuer, on constate que sa vitesse de chute augmente si l'intensité augmente; elle diminue si l'intensité diminue, et devient nulle si la diminution de l'intensité est suffisante.

Nous réserverons le nom de *cohération* à la diminution de résistance qui se produit progressivement pendant le passage du courant, et nous pouvons conclure de ce qui précède que la cohération est irréversible et qu'elle subsiste, du moins dans le cas de l'acier, quand la cause qui l'a produite a disparu.

III. — Résistance avant la cohération.

Si l'on part d'une faible intensité du courant, de sorte que la vitesse de cohération soit très faible, et qu'on augmente cette intensité graduellement, la résistance diminue; supposons qu'on n'augmente pas trop l'intensité, et qu'on revienne en arrière : la résistance qui est,

comme nous l'avons vu, très fixe en fonction du temps, augmente quand l'intensité diminue, mais en prenant des valeurs inférieures aux premières. La différence est d'autant plus grande, qu'on est allé jusqu'à des intensités plus grandes. C'est ce qui résulte du Tableau suivant, où R_1 représente la résistance sur la boîte à plots, R la résistance du cohéreur, et i l'intensité du courant qui le traverse :

R_1.	R.	i.
10000	2560	$\frac{1}{11330}$
7000	2100	$\frac{1}{8100}$
5000	1870	$\frac{1}{6000}$
7000	2100	$\frac{1}{8100}$
10000	2350	$\frac{1}{11200}$
7000	2100	$\frac{1}{8100}$
5000	1850	$\frac{1}{6000}$
1000	355	$\frac{1}{1200}$
5000	700	$\frac{1}{5400}$
7000	770	$\frac{1}{7430}$
10000	820	$\frac{1}{10460}$

On peut penser que la différence entre les deux résistances mesurées pour la même intensité est due à la cohération qui s'est effectuée pendant le temps nécessaire aux mesures. Pour le vérifier, on va d'une intensité faible à une intensité plus grande, en n'établissant cette dernière que pendant un temps très court : on donne un coup très bref à la clef par laquelle le courant de l'accumulateur passe dans le pont ; la tache du galvanomètre est lancée du côté de l'échelle qui correspond à une diminution de résistance, avec une vivacité qui montre bien que ce n'est pas là un effet de self-induction. En revenant ensuite à l'intensité primitive, on retrouve la résistance primitive, pourvu que le passage du courant maximum ait duré assez peu de temps. La durée de ce courant doit être d'au-

tant plus courte que son intensité est plus grande. Voici quelques exemples pris au hasard :

I.

R_1.	R.	i.
10000	2950	$\frac{1}{11500}$
5000 très court.	diminue	»
10000	2950	$\frac{1}{11500}$
5000 longt.	2150	$\frac{1}{6100}$
10000	2890	$\frac{1}{11500}$

II.

R_1.	R.	i.
10000	1370	$\frac{1}{10730}$
5000 court.	1140	$\frac{1}{5620}$
10000	1340	$\frac{1}{10720}$
5000 court.	1140	$\frac{1}{5620}$
10000	1340	$\frac{1}{10720}$
5000 longt.	1100	$\frac{1}{5600}$
10000	1300	$\frac{1}{10700}$

III.

R_1.	R.	i.
500	162	$\frac{1}{630}$
400 très court.	diminue	»
500	161	$\frac{1}{630}$
400 longt.	145	$\frac{1}{520}$
500	151	$\frac{1}{625}$

IV.

R_1.	R.	i.
1000	281	$\frac{1}{1190}$
500 très court.	diminue	»
1000	280	$\frac{1}{1190}$
500 longt.	128	$\frac{1}{614}$
1000	145	$\frac{1}{1120}$
500	128	$\frac{1}{614}$

Donc, *antérieurement à toute cohération, la résistance du contact dépend d'une manière réversible de l'intensité du courant qui le traverse; elle diminue quand l'intensité augmente.*

IV. — Résistance après la cohération.

Quand la cohération est terminée pour un courant d'intensité donnée, et qu'on revient à des intensités plus faibles, nous avons vu (p. 37) que la résistance est désormais très stable; les trépidations légères et les ondes sonores pas trop intenses n'ont aucun effet, ce qui rend les mesures plus faciles et plus sûres.

Mais la résistance varie avec l'intensité, et *d'une manière réversible;* il n'y a pas trace d'hystérésis quand on

passe deux fois par les mêmes valeurs de l'intensité, soit dans le sens des intensités croissantes, soit dans le sens des intensités décroissantes.

La manière dont la résistance cohérée dépend de l'intensité se modifie à mesure qu'on pousse la cohération plus loin, en faisant passer dans le contact des courants d'intensité de plus en plus grande.

1° *Si la cohération est faible,* la résistance augmente quand l'intensité diminue : elle garde le caractère qu'elle avait, comme nous venons de le voir, avant toute cohération.

2° *Si la cohération est grande,* le sens de la variation est changé : la résistance diminue quand l'intensité diminue. Cette dernière variation n'est jamais très grande, et disparaît à peu près complètement pour les cohérations très fortes. Ces deux cas se présentent dans les exemples suivants, qui montrent en même temps l'absence complète d'hystérésis.

I.

R_1.	R.	i.
1000	620	$\frac{1}{1360}$
300 longt.	266	$\frac{1}{480}$
500	269	$\frac{1}{680}$
1000	275	$\frac{1}{1180}$
500	268,5	$\frac{1}{680}$
300	265,5	$\frac{1}{480}$
500	268	$\frac{1}{680}$
1000	275	$\frac{1}{1180}$
500	268,5	$\frac{1}{680}$
300	266	$\frac{1}{480}$
500	268,5	$\frac{1}{680}$
1000	275	$\frac{1}{1180}$
500	269	$\frac{1}{680}$
300	266	$\frac{1}{480}$
500	268,5	$\frac{1}{680}$
1000	275	$\frac{1}{1180}$

II.

R_1.	R.	i.
1000	310	$\frac{1}{1200}$
100 longt.	45	$\frac{1}{172}$
300	41,5	$\frac{1}{370}$
500	40,5	$\frac{1}{570}$
1000	40	$\frac{1}{1070}$
500	40,5	$\frac{1}{570}$
300	41,5	$\frac{1}{370}$
100	45	$\frac{1}{172}$
300	41,5	$\frac{1}{370}$
500	40,5	$\frac{1}{570}$
1000	40	$\frac{1}{1070}$

Le passage du premier mode de variation au deuxième se fait d'une façon absolument continue, de sorte que, pour un degré de cohération convenable, la résistance se trouve accidentellement constante quand l'intensité du courant varie. C'est ce que montre l'exemple suivant :

R_1.	R.	i.
9000	2500	$\frac{1}{10300}$
20	22,5	$\frac{1}{81}$
50	20,5	$\frac{1}{110}$
100	20,25	$\frac{1}{160}$
500	19,75	$\frac{1}{560}$
1000	19,75	$\frac{1}{1060}$
10000	20	$\frac{1}{10060}$

D'ailleurs, la variation réversible de résistance en fonction de l'intensité se prolonge avec le même caractère au delà de l'intensité qui a servi à cohérer le contact, pourvu qu'on ne laisse passer le courant que pendant un temps très court; sinon la cohération recommence à se produire, et il en résulte une chute réversible de résistance qui masque la variation réversible.

Ainsi, quand on en est au deuxième mode de variation (augmentation de la résistance quand l'intensité augmente) et que l'on dépasse l'intensité maxima précédemment atteinte, on trouve d'abord une résistance plus grande qui se met à diminuer progressivement pour tendre vers une résistance finale plus faible. Voici un exemple de ce fait :

R_1.	R.	i.
1000	69	$\frac{1}{1080}$
100	La résistance part d'une valeur supérieure à 70 et tombe progressivement à 51,5	$\frac{1}{175}$
50	R part de 52.3 et diminue progressivement	»

Enfin, on peut constater directement le passage continu du premier mode de variation de la résistance au deuxième; il suffit de soumettre le contact à des intensités croissantes en ayant soin de revenir en arrière, toutes les fois que l'on passe à une intensité un peu plus grande, de façon à noter la façon dont se comporte la résistance à ce degré de cohération. On voit alors la variation dans le premier sens s'atténuer peu à peu, puis la résistance devenir constante et enfin varier en sens contraire.

I.

R_1.	R.	*i.* (milliampères).	R_1.	R.	*i* (milliampères).
10000	1370	0,093	400	112,0	1,97
5000	1100	0,18	200	76	3,47
10000	1300	0,093	300	79	2,57
1000	527	0,76	{ 100	40,5	5,88
5000	975	0,18	{ 200	38,5	3,71
500	162	1,58	80	37,5	6,75
1000	197	0,87	100	34,5	5,98
400	145	1,91	50	28	8,62
500	151	1,60	80	25,5	7,04
300	107	2,48			

II.

R_1.	R.	*i.* (milliampères).	R_1.	R.	*i* (milliampères).
10000	840	0,095	100	36	5,95
5000	670	0,185	50	32,5	8,62
1000	370	0,810	{ 20	20,5	12,5
5000	460	0,190	{ 50	19,75	9,09
10000	470	0,096	100	20,25	6,25
5000	460	0,405	1000	20,5	0,94
1000	362	0,812	10	16,5	14,7
500	255	1,47	20	15,5	12,9
100	43,5	5,84	50	14,75	9,34
500	76,5	1,70	100	14,5	6,36
100	43,5	5,84	1000	14	0,94
50	32,5	8,62	10000	14	0,099

La courbe de la figure 18 correspond au Tableau II. La

courbe en trait plein représente la résistance limite en fonction de l'intensité; les courbes en traits discontinus

Fig. 18.

représentent la façon dont s'amorce, en chaque point de la courbe précédente, la courbe qui représente la variation réversible de la résistance après la cohération.

En résumé, on peut dire que la résistance du contact présente, en fonction de l'intensité du courant qui le traverse, des variations de deux sortes :

1° Quand on établit, pour la première fois, une intensité donnée dans le contact, la résistance diminue avec le temps en tendant vers une résistance limite qui dépend de l'intensité; cette diminution de résistance est *irréversible;*

2° Quand le contact n'a pas encore été cohéré ou quand la cohération est terminée pour une certaine intensité et que l'on ne considère que des intensités plus faibles, sa résistance est fixe avec le temps, mais dépend, *d'une manière réversible,* de l'intensité du courant. Elle diminue

quand l'intensité augmente si la cohération est nulle ou faible; elle augmente quand l'intensité augmente si la cohération est suffisamment avancée; et le passage d'un mode de variation à l'autre se fait d'une façon absolument *continue*.

V. — Effet du changement de sens du courant.

On peut se demander si le changement du sens du courant qui traverse le cohéreur produit une variation de sa résistance.

I. On constate d'abord que le fait de changer le sens du courant ne produit aucun effet toutes les fois que la résistance du cohéreur est fixe par rapport au temps, c'est-à-dire quand il est soumis à des intensités trop faibles pour que la cohération se produise ou bien quand, la cohération ayant été produite par une intensité déterminée, on est revenu à des intensités plus petites. Voici un exemple :

R_1.	R.	*i.*	R_1.	R.	*i.*
+10000	497	$+\frac{1}{10300}$	+ 500	73	$+\frac{1}{586}$
+ 5000	490	$+\frac{1}{5300}$	+1000	74	$+\frac{1}{1090}$
— 5000	490	$-\frac{1}{5300}$	—1000	74	$-\frac{1}{1090}$
— 1000	378	$-\frac{1}{1240}$	— 500	72	$-\frac{1}{586}$
— 500	283	$-\frac{1}{690}$	— 100 (un instant)	60	$-\frac{1}{180}$
— 5000	490	$-\frac{1}{5300}$	— 500	57	$-\frac{1}{578}$
—10000	497	$-\frac{1}{10300}$	—1000	56,5	$-\frac{1}{1080}$
+10000	497	$+\frac{1}{10300}$	+1000	56,5	$+\frac{1}{1080}$
+ 5000	490	$+\frac{1}{5300}$	+ 500	57	$+\frac{1}{578}$
+ 100 (un instant)	66	$+\frac{1}{183}$	+ 100	59,5	$+\frac{1}{180}$

Dans ce Tableau les signes + et — représentent les deux sens du courant; chaque changement de signe correspond à un changement de sens.

II. Mais, quand la résistance du contact est en train de diminuer avec le temps, *chaque changement de sens du*

courant a une action très nette. On commence par s'assurer que le fait d'interrompre le courant et de le rétablir ne produit aucun effet appréciable ni sur la résistance, ni sur la vitesse avec laquelle elle diminue. En inversant ensuite le courant, *on constate que les premières inversions produisent toujours une diminution de la résistance du cohéreur*. La vitesse de la diminution de résistance, qui pouvait être très faible quand le courant passait dans le sens primitif, devient subitement beaucoup plus grande quand on change le sens, comme si l'on avait établi dans le contact une intensité notablement plus grande.

Pour les inversions suivantes, la chute de résistance produite par chaque inversion diminue peu à peu, le phénomène s'atténue et il finit par se produire au contraire, après l'inversion, une légère augmentation, d'ailleurs très lente, de la résistance; cette dernière passe par un maximum très peu marqué et se remet à diminuer lentement. A ce moment, la cohération est très avancée; en attendant encore un peu, la cohération est à peu près complètement terminée, et l'inversion du courant ne produit plus aucun effet.

Dans les Tableaux suivants, les signes + et — représentent encore les deux sens du courant. Après chaque inversion on attend que la résistance ne varie plus que très lentement et l'on produit alors une inversion nouvelle.

I. — $i = 5,4$ milliampères.

Sens du courant.	Résistance.
+	80 diminution très lente
+ interrompu et rétabli	80
—	Chute rapide à 70
+	Chute à 66
—	Augmentation très lente à 69; puis diminution lente à 66
+	Augmentation lente à 68, puis diminution lente

II. — $i = 8$ milliampères.

Sens du courant.	Résistance.
+	50,4 diminution lente
+ interrompu et rétabli	50,4
—	Chute rapide à 37
+	Chute à 34
—	Augmentat. à 36,5, puis diminution à 34,3
+	Chute lente à 32
—	Augmentation à 34
+	32,3 à peu près fixe

III. — $i = 16$ milliampères.

Sens du courant.	Résistance.
+	24
+ interrompu et rétabli	24
—	Chute à 19
+	Chute à 17
—	Augmente à 18 et se remet à diminuer lentement
+	Redescend à 17
—	Augmente à 17,5

On voit sur ces exemples que les diminutions de résistances produites par les premières inversions sont assez importantes puisqu'elles peuvent dépasser le cinquième de la résistance totale. Les augmentations qu'on constate vers la fin de la cohération sont beaucoup plus faibles.

Il peut arriver que, lorsqu'on rétablit un sens du courant, il se produise déjà une augmentation, tandis que, lorsqu'on passe au sens inverse, il se produit encore une chute de résistance. Le Tableau II présente un exemple de ce fait. On dirait que chaque sens du courant agit indépendamment de l'autre, de sorte que l'un peut être en avance sur l'autre.

L'augmentation de résistance qu'on constate vers la fin du phénomène n'est que temporaire; la résistance se

remet à diminuer et, si on lui laisse le temps, elle peut prendre des valeurs plus faibles qu'avant l'inversion.

Si l'on modifie l'intensité du courant pendant les variations de la résistance, on augmente ou l'on diminue la vitesse de ces variations suivant qu'on augmente ou qu'on diminue l'intensité du courant, mais l'allure de la variation reste la même.

En somme, le sens du courant n'a d'influence que sur le phénomène de la cohération, il n'en a pas sur la résistance avant ou après la cohération. Cette influence consiste à provoquer une chute notable de la résistance pour les premières inversions, et une augmentation légère pour les inversions suivantes, alors que la cohération est déjà très avancée. Ces deux phénomènes doivent se superposer dans les premières inversions; mais, comme la chute est alors plus notable que l'augmentation, celle-ci se trouve complètement masquée, puis, le phénomène de diminution s'atténuant plus rapidement que l'autre, l'augmentation apparaît à son tour. Enfin tout disparaît quand la cohération est tout à fait terminée.

Dans tous les cas, ces variations par suite du changement de sens du courant doivent avoir une grande importance au point de vue de la théorie du cohéreur.

Les faits précédemment exposés expliquent les expériences récentes de Fisch ([1]), qui a montré que la modification produite par un courant alternatif est plus profonde, à force électromotrice efficace égale, et commence plus tôt. Il est vrai qu'il faudrait peut-être faire intervenir surtout la force électromotrice maxima.

([1]) FISCH, *Journal de Physique,* 4ᵉ série, t. III, 1904, p. 350, et *Éclairage électrique,* 7 janvier 1905, p. 11.

VI. — Variation de la résistance limite avec l'intensité.

Il nous reste à voir comment varie la résistance limite vers laquelle tend avec le temps la résistance du cohéreur pour une intensité cohératrice donnée, quand on fait varier cette intensité.

Quand l'intensité est très faible, la résistance du cohéreur est constante; puis elle se met à diminuer; la courbe descend assez rapidement d'abord, puis de moins en moins vite, et la résistance tend à redevenir constante.

I.

R_1.	R.	i (milliamp.).	e (volts).
11110	121	0,089	0,010
8000	121	0,123	0,015
510	106	1,63	0,172
310	91,5	2,46	0,224
110	69,5	5,15	0,35
100	67	5,4	0,36
90	65	5,81	0,38
70	60,5	6,66	0,40
50	55,6	7,81	0,44
30	50	9,52	0,48
20	46,5	10,7	0,49
10	41	12,5	0,48

II.

R_1.	R.	i (milliamp.).	e (volts).
1110	49,5	0,84	0,042
510	47	1,71	0,08
110	36,5	5,61	0,20
80	33,6	6,80	0,23
50	28,5	8,76	0,248
30	22,5	11	0,246
10	18,5	14,5	0,27
5	18	15,6	0,28
0	16,3	17,2	0,28

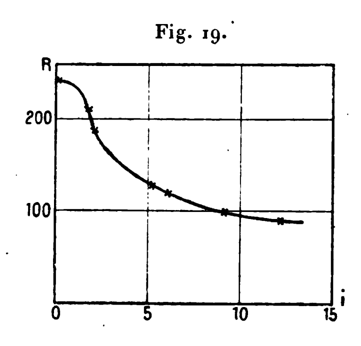
III.

R_1.	R.	*i.* (milliamp.).	*e* (volts).
1110	74	0,83	0,06
510	67	1,79	0,12
110	37	7,56	0,28
80	30	10	0,30
50	17	15,2	0,26
30	11,5	24,3	0,28
20	7,75	33,5	0,26
10	4,66	54,7	0,26
5	3,5	74,2	0,26

Ces Tableaux donnent, pour chaque valeur R_1 de la résistance de la boîte à plots, la résistance R du cohéreur, l'intensité i du courant qui le traverse, et la différence de potentiel ($e = iR$) qui existe de part et d'autre du contact. Quand on vient d'augmenter l'intensité i, en diminuant R_1, on a soin, avant de mesurer R, d'attendre que la résistance du cohéreur soit devenue à peu près fixe.

La courbe de la figure 19 correspond au Tableau I;

Fig. 19.

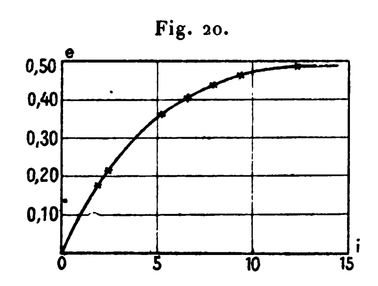


quand l'intensité est suffisante, cette courbe se confond avec une hyperbole équilatère; on peut voir en effet, sur les Tableaux précédents, que le produit $iR = e$ devient très sensiblement constant. Autrement dit, *pour une intensité suffisante, la résistance limite du cohéreur*

est inversement proportionnelle à l'intensité du courant qui le traverse.

Si l'on représente les variations de e en fonction de i, on a la courbe de la figure 20. La résistance correspon-

Fig. 20.



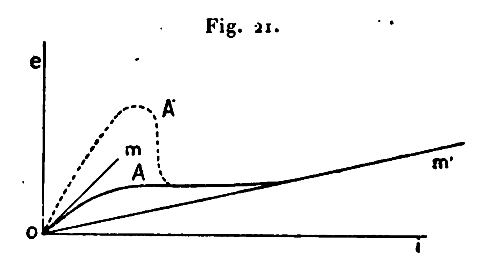
dant à chaque point est égale au coefficient angulaire de la droite qui joint ce point à l'origine; au début, tant que la résistance est constante, la courbe se confond avec une droite passant par l'origine, puis elle s'incurve et devient horizontale, quand la différence de potentiel est constante.

Guthe et Trowbridge ([1]), qui ont constaté les premiers l'existence de cette différence de potentiel constante, l'ont appelée *force électromotrice critique*. Plus récemment, Robinson ([2]) a trouvé que la différence de potentiel pouvait atteindre d'abord des valeurs bien supérieures à la force électromotrice critique, pour tomber brusquement à cette valeur, quand on atteint une certaine intensité. On aurait la courbe A' de la figure 21. Je n'ai jamais rien constaté de tel quand le cohéreur était bien à l'abri des trépidations; les courbes étaient toutes parfaitement continues. Mais on peut provoquer à coup sûr une chute analogue à celle dont parle Robinson en frôlant avec le doigt le support qui porte le contact. D'ailleurs des irrégularités peuvent encore se produire, si l'on passe d'une

([1]) Guthe et Trowbridge, *Phys. Rev.*, t. II, 1901.
([2]) Robinson, *Annalen der Physik*, t. XI, 1903, p. 754.

intensité à une intensité plus grande sans attendre que la première ait terminé sa cohération. Le phénomène de Robinson paraît dû à une sorte de *retard* de la diminution de résistance avec le temps, retard qui peut cesser brusquement, si une trépidation se produit, ou si l'on fait croître trop vite l'intensité; la forme de courbe qui en résulte est purement accidentelle. Fisch (¹), en répétant les expériences de Robinson, arrive aussi à cette conclusion. Les expériences de Fisch ont montré de plus que, si

Fig. 21.



l'on pousse l'intensité suffisamment loin (il allait jusqu'à 15 ampères), la différence de potentiel recommence à croître et la résistance est constante. La courbe redevient donc une droite passant par l'origine; son ensemble est représenté par la figure 21 (courbe A).

D'après Guthe et Trowbridge, la force électromotrice critique d'un contact ne dépendrait que de la nature des métaux, elle serait indépendante des rayons de courbure des surfaces et de la pression. Les Tableaux des pages 49 et 50 montrent qu'il n'en est pas ainsi. Les Tableaux II et III donnent des forces électromotrices critiques pas trop différentes l'une de l'autre et pas trop éloignées de celle que Guthe et Trowbridge donnent pour l'acier ($0^{volt},22$); mais le Tableau I donne une valeur presque double. Et les mesures auxquelles correspondent ces

(¹) Fisch, *Journal de Physique*, 4ᵉ série, t. III, 1904, p. 350, et *Éclairage électrique*, 7 janvier 1905, p. 11.

trois Tableaux ont été faites successivement, sans toucher au cohéreur, qu'on décohérait simplement entre deux séries par un choc donné au support. Bose avait déjà trouvé pour l'acier une force électromotrice critique de $0^{volt},47$. Les forces électromotrices critiques élevées s'obtiennent quand on a réglé initialement le contact de façon à avoir une faible pression et, par suite, une grande résistance; aussi le contact est plus fragile et c'est alors que le phénomène de Robinson a le plus de chance de se produire, la force électromotrice tombant à une valeur plus faible.

La force électromotrice dépend en effet de la pression, comme on le verra plus loin. Guthe et Trowbridge n'ont trouvé qu'elle était constante que parce qu'ils se plaçaient toujours dans des conditions initiales à peu près identiques, et ne faisaient varier la pression que dans de très faibles limites. Enfin je ferai la remarque suivante : la courbe qui représente la force électromotrice est d'abord confondue avec la droite Om (*fig.* 21); $\frac{de}{di}$ est constant et $\frac{d^2e}{di^2}$ est nul; puis la courbe quitte la droite Om *par-dessous* puisque le coefficient angulaire du rayon vecteur ne peut pas augmenter (il n'y a jamais d'augmentation de la résistance); $\frac{d^2e}{di^2}$ cesse d'être nul pour prendre *des valeurs négatives*. Finalement la courbe se confond avec la droite Om', et s'y raccorde *par-dessus* pour les mêmes raisons qu'elle quittait Om par-dessous. $\frac{d^2e}{di^2}$ redevient nul en quittant *des valeurs positives*. Il faut que $\frac{d^2e}{di^2}$ se soit annulé entre Om et Om'; autrement dit il y a un point d'inflexion qui correspond à un minimum pour le coefficient angulaire de la tangente à la courbe. La force électromotrice ne diminuant jamais, ce coefficient angulaire minimum est plus petit en valeur absolue que celui de

Om' qui est déjà très petit ; il doit être très voisin de zéro, et l'existence de la force électromotrice critique paraît presque nécessaire, étant donnés le début et la fin de la courbe, sans que ce soit là une propriété du cohéreur d'importance comparable à celle des propriétés précédemment étudiées.

J'ai dit que la force électromotrice critique dépendait de la pression. L'appareil qui a servi pour faire varier la pression permet de le constater nettement : *la force électromotrice critique diminue quand la pression augmente.*

I. Un premier procédé consiste à faire deux séries successives de mesures de la résistance du contact pour des intensités croissantes, en donnant à la pression une valeur notablement plus forte la deuxième fois que la première : la valeur de la force électromotrice critique est toujours plus faible dans le second cas. Voici un exemple :

I. *Intensité dans l'électro-aimant :*

0,6 ampère.

R_1.	R.	e (volts).
200	94	0,31
50	38	0,31
20	28	0,32
10	24	0,32
0	20	0,32

II. *Intensité dans l'électro-aimant :*

1,5 ampère.

R_1.	R.	e (volts).
1000	70	0,064
600	64	0,11
100	43	0,24
20	19	0,23
10	16,5	0,23
0	14	0,23

C'est pour les pressions fortes que les valeurs obtenues sont le plus voisines de la valeur 0,22 donnée par Guthe et Trowbridge.

II. Un deuxième procédé consiste à commencer une série avec une pression déterminée et à provoquer par un choc la chute de résistance signalée par Robinson, de façon à être sûr que les forces électromotrices auxquelles

on est arrivé sont certainement inférieures à la force électromotrice critique qu'on obtiendrait en conservant cette première pression. Puis on augmente la pression, et l'on continue la série de façon à arriver à la force électromotrice critique : si l'augmentation de pression a été suffisante, celle-ci est inférieure aux forces électromotrices qu'on avait obtenues avec la pression primitive, donc *a fortiori* à la force électromotrice critique qu'on aurait obtenue dans ce cas.

I.

	R_1.	R.	e (volts).
1°. $0^{amp},6$ dans l'électro-aimant	10000	710	0,068
	1000	465	0,36
	500	323	0,45
	un choc :		
	200	126	0,40
2°. 2 ampères dans l'électro-aimant	200	77	0,26
	100	34	0,20
	50	24,5	0,21
	20	19,5	0,24
	10	16,5	0,23
	0	15	0,24

II.

	R_1.	R.	e (volts).
1°. $0^{amp},6$ dans l'électro-aimant	10000	1200	0,11
	1000	658	0,40
	500	475	0,60
	un choc :		
	300	166	0,38
	200	133	0,42
2° 2 ampères dans l'électro-aimant	200	36	0,13
	50	27	0,23
	20	20	0,24
	10	16,5	0,23
	0	13,75	0,23

D'une façon générale, à mesure que la pression est plus

grande, les phénomènes de cohération s'atténuent; la courbe de la figure 21 tend à se confondre avec une droite de plus en plus voisine de l'axe des abscisses. Cela ne doit pas nous surprendre, puisque nous savons qu'une pression suffisante peut produire la soudure des deux métaux du contact, et dans ce cas toute cohération doit avoir certainement disparu.

VII. — Cohération par l'étincelle.

Quand on cohère le contact par une étincelle, la résistance présente ensuite le caractère que nous avons déjà constaté après cohération suffisante par le courant : elle est fonction réversible de l'intensité et elle augmente quand l'intensité augmente.

Voici quelques exemples (l'étincelle était fournie par une machine de Wimshurst placée à 5^m ou 6^m du cohéreur) :

i (milliampères).	R.	*i* (milliampères).	R.
0,1	84	0,1	2500
étincelle de 2^{mm}		*étincelle de* 1^{cm}	
0,1	12,5	0,1	17,40
0,95	12,66	0,95	17,40
6,4	12,92	1,7	17,43
9,4	13,32	9,9	18,8

i (milliampères).	R.
0,1	182
étincelle très forte	
0,1	4
0,95	4,14
16	4,21

La variation est toujours assez peu marquée, surtout si la cohération a été grande.

Quand l'étincelle a été faible, il peut arriver qu'en aug-

mentant l'intensité on arrive à produire une cohération nouvelle; *le courant continue l'action commencée par l'étincelle.* Exemple :

i (milliampères).	R.
0,1	1300
étincelle de 1mm	
0,1	445
0,8	440
	(et diminue lentement)

On peut en conclure que l'action de l'étincelle est identique à celle du courant; elle agit par le courant induit qu'elle provoque dans le contact, lequel a une durée très courte, mais peut avoir une intensité notable.

Si l'on fait agir sur le cohéreur plusieurs étincelles successives, il peut arriver que la deuxième et la troisième produisent encore une légère diminution de résistance, puis, dans le cas de l'acier, les étincelles suivantes n'ont plus d'effet. Il semble que la valeur limite soit plus grande que si l'on faisait passer d'une façon continue un courant d'intensité égale à l'intensité maxima produite par l'étincelle, ce qui peut tenir à la viscosité qui se manifeste dans le phénomène.

Si l'étincelle agit de la même façon que le courant, l'effet qu'elle produit doit dépendre de l'intensité maxima du courant induit et aussi de la durée de l'étincelle et du fait qu'elle est oscillante ou non, c'est-à-dire de son amortissement et de sa période [1]. On comprend que dans ces conditions il soit difficile d'interpréter les résultats obtenus, d'autant plus que, lorsqu'on décohère le contact par un choc après une mesure, il revient à une résistance

---

(1) Ketterer (*Journal de Physique,* septembre 1902) a montré en effet que l'action d'une étincelle sur un cohéreur à limaille dépend de la self-induction du circuit de l'étincelle.

grande mais très variable, et, si l'on recohère d'une manière identique à la précédente (en employant le dispositif que j'ai décrit précédemment), on ne retrouve pas la même faible résistance. Celle-ci varie, il est vrai, dans des limites beaucoup moins grandes que la résistance initiale, quand la cohération est un peu forte et que le contact est réglé pour donner des résistances initiales pas trop grandes. Mais, même en se plaçant dans ces conditions, qui sont les plus favorables, il est nécessaire de prendre toujours la moyenne d'un très grand nombre de mesures, quand on applique le cohéreur à l'étude de l'étincelle ou d'une cause quelconque de cohération.

VIII. — Métaux autres que l'acier.

Les contacts entre métaux autres que l'acier, dont j'ai eu l'occasion de me servir dans le cours de ces recherches, présentent tous les caractères précédemment indiqués, je signalerai seulement les particularités qui peuvent les distinguer.

Contact laiton-laiton. — Un contact entre deux pièces de laiton présente une résistance pratiquement nulle, dès que la pression est un peu forte, et c'est pourquoi on n'a pas d'habitude à s'en préoccuper. Cependant, par un réglage convenable, on peut obtenir des résistances très grandes; c'est ainsi qu'avec le mode de réglage indiqué pour l'acier, j'ai obtenu des résistances pouvant aller jusqu'à 13 000 ohms. Un tel contact est extrêmement sensible aux variations de pression et, par suite, il est très instable; la résistance varie constamment de part et d'autre de sa valeur moyenne par suite des trépidations inévitables et des ondes sonores qui arrivent sur le contact. Il suffit de parler à plusieurs mètres de l'appareil pour que la tache du galvanomètre se déplace de façon considérable. La résistance tombe à une valeur très faible sous l'action

d'un courant beaucoup moins intense que celui qu'il aurait fallu pour l'acier. Mais, à part cette grande sensibilité qui rend les mesures très difficiles, on retrouve tous les caractères que présente le contact acier-acier.

Contact argent-acier. — Il est moins stable que le contact acier-acier, mais plus stable que le contact laiton-laiton. Les caractères sont toujours les mêmes. Cependant, si l'argent est déposé en couche très mince sur du verre ou du mica, il se comporte, quoique à un degré beaucoup moindre, comme nous allons voir que le fait un contact acier-aluminium.

Contact aluminium-acier. — Un contact aluminium-acier est assez stable et constitue un cohéreur très sensible, pourvu qu'on ait poli l'aluminium le mieux possible (en le frottant avec du papier émeri très fin et le polissant ensuite au drap ou à la brosse). Si l'on fait agir sur le contact une étincelle à quelque distance, ou un courant d'intensité modérée et pendant un temps assez court, on obtient une diminution de résistance considérable, et l'on retrouve exactement toutes les propriétés d'un contact acier-acier. Mais, si l'on soumet le contact à un courant intense, et si le passage du courant se prolonge, on constate parfois des augmentations de résistance, le système se comportant comme un cohéreur négatif. De pareilles irrégularités ont été signalées par Mizuno ([1]) dans le cas d'autres métaux (zinc, plomb, potassium).

Comme la durée du passage du courant paraît avoir une grande influence, j'ai établi le courant pendant un temps très court et plusieurs fois de suite, de façon à suivre la variation progressive de la résistance.

Celle-ci était mesurée en revenant toujours à une intensité beaucoup plus faible; j'ai constaté ainsi que le *premier effet du courant était toujours l'effet ordinaire*

([1]) MIZUNO, *Philosophical Magazine*, t. L, 1900, p. 445.

de diminution de résistance; mais, s'il se prolonge, il apparaît un nouveau phénomène qui produit une augmentation et qui détruit l'effet du premier. La résistance commence donc par diminuer, puis passe par une valeur minima et réaugmente.

R_1.	R.	*i* (milliamp.).
11110	190	0,09
10 (un coup bref)	66	5,8
10 (1 seconde)	66	//
10 (2 secondes)	68	//
10 (3 »)	71	//
10 (5 »)	71	//
10 (10 »)	76	//

Dans ce Tableau toutes les résistances ont été mesurées en revenant à l'intensité de 0,09 milliampère.

Si l'on soumet le cohéreur à l'action d'étincelles successives, on a un phénomène analogue, les premières étincelles produisent des diminutions de résistance de plus en plus faibles, puis on a des augmentations, d'ailleurs irrégulières, avec parfois des rediminutions, de sorte que la résistance oscille indéfiniment autour d'une valeur supérieure à celle du minimum. L'existence de ce minimum avait été constatée pour un certain nombre de limailles par Hurmuzescu [1].

Il peut s'expliquer simplement par l'intervention, après le phénomène ordinaire de la cohération, d'un phénomène nouveau.

D'ailleurs, quand l'augmentation commence à se produire, cela ne veut pas dire que la résistance a perdu la faculté de diminuer encore si l'on augmente l'intensité, mais les deux phénomènes se superposent, ainsi qu'on peut le voir dans le Tableau suivant, où les résistances sont toujours mesurées avec une intensité faible, de

[1] Hurmuzescu, *Éclairage électrique,* t. XXXV, 1903, p. 487.

0,09 milliampère :

R_1.	R.	i (milliamp.).
11110	107	0,09
10 (2 secondes)	42	6,1
10 (2 »)	42	//
10 (2 »)	43	//
10 (3 »)	43	//
10 (5 »)	44	//
0 (1 »)	43	6,9
0 (2 »)	43	//
0 (5 »)	45	//

Si l'on a cohéré le contact par une étincelle, on peut le décohérer ensuite en y faisant passer un courant suffisamment intense, mais la faculté de se cohérer subsiste et une nouvelle étincelle produit une nouvelle cohération; exemple :

	R.
Au début....................	1000
Étincelle.	
	320
Courant de 4,17 milliampères pendant 2 secondes.	
	10000
Étincelle plus forte que la première.	
	12

Ainsi l'augmentation de résistance qui se produit après la diminution, *laquelle ne cesse jamais de se produire d'abord,* paraît due, ainsi que Guthe [1] l'avait déjà conclu de ses expériences, à un phénomène parasite tout à fait distinct de la cohération. C'est plutôt une décohération, peut-être causée par le dégagement de chaleur qui accompagne le passage du courant, quand la cohération est peu

[1] GUTHE, *Annalen der Physik,* t. IV, 1901, p. 762.

solide; nous avons vu en effet qu'on peut décohérer un contact en le chauffant (Ann. Ch. et Ph., 8e série, t. V, 1905, p. 462).

Si l'on exagère ce qui se passe pour le contact aluminium-acier, il peut arriver qu'une étincelle unique produise déjà l'augmentation de la résistance : *on aura un cohéreur négatif.* A un degré moindre, il est possible que l'étincelle produise une chute de résistance, mais que le courant qui sert ensuite à la mesurer suffise, s'il est convenablement réglé, pour produire la réaugmentation : on aura un cohéreur *auto-décohérent.* Peut-être peut-on trouver là l'explication de ces diverses sortes de cohéreurs.

En tout cas il paraît probable que le phénomène qu'on a appelé *anticohération,* ou *cohération négative,* est distinct de la cohération ordinaire.

CHAPITRE VI.

CONSÉQUENCES RELATIVES A LA THÉORIE DU COHÉREUR.

Examinons maintenant comment les expériences s'accordent avec les diverses théories proposées.

I. D'après Branly, le diélectrique qui existe entre les surfaces métalliques deviendrait conducteur. Or il semble résulter plutôt des propriétés du cohéreur que le diélectrique n'y joue aucun rôle; le fait de changer la nature du diélectrique n'a jamais donné de résultat net; en particulier, la force électromotrice critique n'en paraît pas modifiée, toutes choses égales d'ailleurs. La nature des métaux a, au contraire, une influence prépondérante; de sorte qu'il est plus naturel de penser que ce sont eux qui jouent le rôle essentiel dans le phénomène. D'autre part, on n'a jamais constaté qu'un diélectrique eût une telle conductibilité; et l'examen optique que j'ai fait du contact m'a montré, comme on l'a vu, que le diélectrique ne devenait pas conducteur jusqu'à des épaisseurs de l'ordre des distances moléculaires; le cohéreur se comporte aussi

de la même façon dans l'air très raréfié et dans l'air à la pression atmosphérique. Enfin, les expériences faites avec des radiations comme la lumière ultra-violette, les rayons Röntgen et les rayons de radium, ne sont pas favorables à l'hypothèse d'une ionisation, de sorte qu'il faudrait imaginer un mode de conductibilité tout nouveau. Et, dans tous les cas, les analogies qui existent entre l'action du courant et celle de la pression resteraient inexplicables.

II. D'après Lodge, le diélectrique n'est pas modifié, mais il est percé par une étincelle, et un pont conducteur se forme entre les métaux. Or l'examen optique du cohéreur a montré qu'il y a contact entre les métaux, qu'il ne se produit pas d'étincelle et qu'on ne voit se former aucun pont. En outre, la production d'une étincelle provoquant la formation d'un pont serait quelque chose de brusque et de discontinu, peu compatible avec la continuité que nous avons constatée dans les propriétés du contact en fonction du temps et de l'intensité du courant. Une fois le pont formé, une augmentation ou une diminution de pression provoquerait probablement sa rupture; il devrait en résulter une augmentation brusque de résistance, qui ne se produit pas; les relations que nous avons vues entre la cohération par le courant et la diminution de résistance par la pression ne s'expliqueraient pas.

D'autres théories greffées sur celle de Lodge font intervenir un diélectrique collé au métal, oxyde ou gaz condensés, qui disparaîtrait dans l'action du courant. Les expériences que j'ai faites avec deux gouttes de mercure au contact montrent cependant qu'une couche d'oxyde extrêmement mince subsiste après la cohération; et les expériences faites avec un contact placé dans le vide ont montré que les gaz occlus ne paraissaient pas jouer un rôle essentiel. D'ailleurs, comment le diélectrique disparaîtrait-il ?

D'après Guthe et Trowbridge, le phénomène ressem-

blerait à une électrolyse accompagnée d'une sorte de polarisation. Ceci pourrait expliquer qu'il y ait une certaine dissymétrie liée au sens du courant, mais elle devrait se manifester surtout quand cette polarisation est avancée, c'est-à-dire quand la cohération est terminée, au lieu de ne se produire que pendant que la cohération s'effectue progressivement. Et puisque le mécanisme de la cohération serait, dans cette hypothèse, tout à fait différent de celui d'une augmentation de pression, il serait impossible d'expliquer les analogies constatées entre les deux sortes de phénomènes.

L'hypothèse de Robinson, d'après laquelle l'attraction électrique entre les deux surfaces métalliques écraserait la couche d'oxyde interposée et finirait par la briser, permettrait bien de rapprocher les phénomènes de cohération des phénomènes de pression. Mais la discontinuité qui correspondrait à la rupture de la couche d'oxyde n'existe pas, et le cohéreur à gouttes de mercure montre que la couche d'oxyde très mince qui suffit à empêcher que les gouttes se confondent, subsiste après la cohération. D'ailleurs, on peut constituer des cohéreurs avec deux surfaces d'or, de platine, de platine iridié; et enfin la théorie de Robinson et toutes les théories analogues que l'on pourrait imaginer, où l'action du courant serait d'origine purement mécanique, ne peuvent expliquer la dissymétrie qui, dans le phénomène de la cohération, est liée au sens du courant cohérateur.

III. Tout porte à croire que le contact entre les métaux existe déjà avant la cohération, et est simplement modifié; en ce sens, les théories que j'ai rangées dans le troisième groupe se rapprochent davantage de la vérité. Mais comment le contact est-il modifié ?

On ne peut pas admettre qu'il se produit une soudure par fusion, car cette hypothèse serait incompatible avec les caractères de continuité du phénomène de cohération,

sur lesquels j'ai déjà insisté. Les analogies avec l'action de l'augmentation de pression ne s'expliqueraient pas non plus. L'examen optique du cohéreur n'a montré aucune fusion pendant la cohération, aucune modification des surfaces du contact après. D'ailleurs, comment expliquer, dans cette hypothèse, le phénomène de la cohération pour deux métaux déjà liquides comme deux gouttes de mercure ? Enfin, la théorie de la fusion, comme toute théorie basée sur une action purement thermique du courant, ne peut rendre compte de l'influence du changement de sens du courant sur la résistance, pendant la cohération.

On peut faire à l'explication de Shaw, basée sur la formation d'un pont améliorant le contact primitif, les mêmes objections qu'à celle de la fusion ou qu'à celle de Lodge.

Quant à la théorie de Bose, elle est un peu vague et ne permet guère une discussion précise. Que la cohération soit due à une modification des couches superficielles des métaux, cela paraît indiscutable, mais le qualificatif d'*allotropique* qu'ajoute Bose est injustifié.

Nous pourrons admettre comme démontré expérimentalement (examen optique du cohéreur et aussi expériences de Kinsley) que le contact entre les deux métaux existe avant la cohération, c'est-à-dire que le courant passe du premier métal au second de la même manière qu'il passe d'une partie à l'autre du même métal. Seulement, chaque métal présente à sa surface une couche de passage de propriétés spéciales, où les molécules sont plus écartées qu'à l'intérieur même du métal : ce sont ces couches qui sont en contact, ce qui veut dire que la distance d'une molécule de la première à une molécule de la seconde est du même ordre que la distance de deux molécules de la même couche. Il en résulte, entre les deux métaux, une couche de transition qui doit présenter une grande résistance, comme nous le verrons.

Or les couches de passage peuvent pénétrer l'une dans l'autre par diffusion de leurs molécules; une telle diffusion est très rapide dans le cas de deux gaz et aussi dans le cas de deux liquides; nous avons vu en effet que deux gouttes de mercure très pur se mélangent brusquement dès qu'elles viennent en contact, ce qui prouve que les deux couches de passage qui viennent se toucher disparaissent immédiatement. Pour deux solides, cette diffusion est gênée par une grande viscosité qui est due précisément à l'état solide des deux corps, mais elle se produit encore lentement. Ceci résulte des expériences de W. Spring (¹), qui ont montré que deux métaux au contact peuvent se souder, de manière que la région du contact ne présente plus aucune différence de propriétés avec le reste de leur masse. Ainsi, un disque de zinc et un disque de cuivre, appliqués l'un contre l'autre sans autre pression que le poids du disque supérieur, et chauffés à une température bien inférieure à leur point de fusion, peuvent donner en quelques heures une couche de laiton de $\frac{1}{4}$ de millimètre d'épaisseur.

Le phénomène est facilité considérablement par certaines causes, comme la pression et l'élévation de la température; ainsi s'expliquent les anomalies que l'on rencontre dans l'étude de l'action de la pression sur le contact. Il est naturel d'admettre qu'à ces causes, qui facilitent la diffusion des molécules et la disparition des couches superficielles, il faut ajouter le passage d'un courant : c'est ce qui produit la cohération. Dans ces conditions, on comprend que la cohération ne soit pas instantanée et soit toujours continue, et qu'elle produise, comme nous l'avons vu, une adhérence plus grande des deux corps; les analogies qu'elle présente avec l'action de la pression s'expliquent aussi naturellement. Quant au choc, il a pour

(¹) SPRING, *Rapports du Congrès de Physique de* 1900, t. I, p. 402.

effet de reséparer les couches superficielles; et, comme après le choc le contact ne se reproduit jamais aux mêmes points exactement, la cohération disparaît.

Nous verrons plus loin comment peut s'expliquer le rôle du courant. Remarquons pour l'instant que les corps qui forment des cohéreurs autodécohérents, c'est-à-dire peu stables après la cohération, sont précisément des corps peu susceptibles de diffuser l'un dans l'autre par pression : mercure avec un métal qu'il ne mouille pas, comme le fer, charbon, alumine, dont les poudres fortement comprimées n'ont jamais formé, dans les expériences de Spring, que des masses sans solidité. Les oxydes en général se soudent mal par pression; on comprend que leur présence dans la couche superficielle des métaux, ainsi que celle de gaz condensés, puisse gêner la cohération et diminuer la sensibilité du contact, sans qu'ils soient nullement nésessaires à la production du phénomène.

Le charbon est parmi les corps qui se soudent le plus difficilement par pression; aussi un contact charbon-charbon est-il parfaitement autodécohérent; l'adhérence produite par une cause quelconque disparaît dès que cette cause cesse. En particulier, si l'on soumet le contact à des variations de pression assez rapides, l'adhérence des surfaces pourra suivre toutes les variations de la pression, ce qui se traduira par des variations correspondantes de l'intensité d'un courant qui traverserait le contact. C'est ainsi que fonctionne le microphone : les variations de l'intensité du courant sont sensiblement proportionnelles aux variations de pression de l'air qui agit sur le contact, variations accompagnant les ondes sonores. On peut donc ainsi faire parler un téléphone récepteur.

Examinons maintenant de plus près ce fait que nous avons admis, et sur lequel repose toute l'explication précédente: la conductibilité des couches de passage est beaucoup plus

faible que celle du métal homogène, parce que les molécules y sont plus écartées, et la conductibilité augmente à mesure que les molécules se rapprochent. Ce point peut être démontré en partant de la théorie cinétique des métaux. J'exposerai d'abord rapidement les principes de cette théorie.

Les rayons cathodiques sont formés par des particules possédant une charge négative fixe, pour lesquelles on a pu mesurer le rapport $\frac{e}{m}$ de leur charge à leur masse (par exemple en mesurant la déviation des rayons cathodiques par un champ magnétique et par un champ électrique). Ce rapport est environ 2000 fois plus grand que le rapport $\frac{e}{m}$ relatif à l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse. Comme, d'autre part, la charge d'une particule est la même que celle de l'atome d'hydrogène (expériences de J.-J. Thomson, de Townsend), il en résulte que sa masse est 2000 fois plus petite. On est donc amené à admettre l'existence de petits *corpuscules* négatifs, de dimensions bien inférieures à celles de l'atome.

Ces corpuscules doivent exister dans un corps quelconque et en particulier dans un métal où ils se distinguent par leur grande mobilité; c'est à eux que sont dues pour la plus grande partie la conductibilité électrique et la conductibilité calorifique du métal. Le métal contient à la fois des corpuscules négatifs qui peuvent se mouvoir très facilement dans sa masse, et des ions positifs en nombre égal, chacun étant constitué par ce qui reste après qu'une molécule a perdu un corpuscule; enfin le métal contient aussi des molécules neutres qui constituent avec les ions positifs la charpente du métal. Les ions positifs sont beaucoup moins mobiles que les corpuscules négatifs, mais les expériences déjà citées de Spring montrent qu'ils possèdent pourtant une certaine mobilité.

Les corpuscules, très mobiles, ne sortent cependant pas

du métal, ce qui explique qu'un métal puisse garder une charge négative. En effet, un corpuscule ne peut passer d'un milieu dans un autre sans qu'on lui fournisse du travail; en l'assimilant à un petit conducteur chargé de rayon r (1), on voit que son énergie potentielle dans un milieu de pouvoir inducteur spécifique K est $\frac{e^2}{Kr}$, *en raison inverse du pouvoir inducteur spécifique.* Or un métal doit avoir un très grand pouvoir inducteur spécifique (de l'ordre de 1000 d'après les mesures de Drude sur les indices des métaux); de sorte que le travail nécessaire pour faire passer un corpuscule du métal dans le vide, $\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{Kr}$, est considérable, et le corpuscule ne pourra fournir ce travail que s'il a une vitesse suffisante.

Donc, à la température ordinaire, les corpuscules ne sortiront pas (à moins qu'on ne les y aide, par exemple en faisant tomber de la lumière ultra-violette sur le métal).

Mais les corpuscules possèdent, comme les molécules d'un gaz, une certaine agitation thermique, et l'on admet dans la théorie cinétique des métaux qu'elle est la même que celle d'un gaz pris à la même température. Elle augmente quand la température s'élève, et les corpuscules doivent sortir d'autant plus facilement que la température est plus élevée; en effet, un fil très chaud émet des charges négatives (effet Edison). Richardson a déduit de l'étude de ce phénomène le nombre des corpuscules libres qui existent dans 1^{cm^3} du métal : il est de l'ordre de 10^{20} à 10^{23}, suivant le métal. Ce nombre de corpuscules libres résulte d'un équilibre dynamique entre la recombinaison des corpuscules avec les ions positifs, et la dissociation corpusculaire des molécules neutres. Il doit varier sous l'influence de certaines causes, parmi lesquelles la tempé-

(1) C'est la méthode qu'emploie M. Langevin (*Cours du Collège de France*).

rature et aussi la distance des molécules, c'est-à-dire la densité.

Soit n le nombre des corpuscules libres par unité de volume, c leur vitesse moyenne d'agitation thermique et λ leur chemin moyen de libre parcours. Sous l'action d'un champ électrique X, ils se mettent en mouvement dans la direction opposée au champ, et la vitesse moyenne acquise par un corpuscule pendant le parcours de λ est

$$u = \frac{1}{2} X \frac{e}{m} \frac{\lambda}{c}.$$

Le courant qui en résulte a, par unité de surface perpendiculaire à X, l'intensité

$$i = \frac{1}{2} n \frac{e^2}{m} \frac{\lambda}{c} X.$$

Il en résulte la loi d'Ohm, et la conductibilité a pour valeur

$$\alpha = \frac{1}{2} n \frac{e^2}{m} \frac{\lambda}{c}.$$

Quand la distance des molécules augmente, à température constante, λ augmente, mais n diminue *beaucoup plus vite*. Il diminuerait déjà comme $\frac{1}{\lambda^3}$ si l'on admettait qu'on a le même degré de dissociation corpusculaire, c'est-à-dire que le rapport du nombre de molécules dissociées au nombre total des molécules reste le même; mais la dissociation corpusculaire diminue de son côté. On peut aborder le problème de la manière suivante [1] :

Si l'on a deux milieux de densités ρ et ρ', le rapport $\frac{n'}{n}$ des nombres de corpuscules par unité de volume dans le

[1] Je dois cette façon d'aborder le problème à M. Langevin, qui a utilisé la formule dont je me sers $\left(\frac{n'}{n} = e^{-\frac{W}{RT}}\right)$ dans sa théorie du magnétisme (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. IV, 1905, p. 70).

second milieu et dans le premier, est donné par la formule

$$\frac{n'}{n} = e^{-\frac{W}{RT}},$$

où W est le travail nécessaire pour faire passer un corpuscule du premier milieu dans le second, R la constante des gaz parfaits rapportée à la molécule, et T la température absolue ([1]).

Mais W est égal à la différence des énergies potentielles du corpuscule dans les deux milieux, lesquelles sont, comme nous l'avons vu, inversement proportionnelles aux pouvoirs inducteurs spécifiques.

D'autre part, le pouvoir inducteur spécifique est de la forme

$$K = 1 + a\rho,$$

et, si K est très différent de 1, ce qui est le cas dans les métaux, sensiblement

$$K = a\rho.$$

Finalement W est de la forme

$$W = A\left(\frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho}\right),$$

et, par conséquent, $\frac{n'}{n}$ de la forme

$$\frac{n'}{n} = e^{-\frac{B}{T}\left(\frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho}\right)}.$$

Donc, la résistance augmente quand la distance des molécules augmente, et même augmente très vite, ce qui explique les grandes résistances présentées par un contact.

Cette conclusion, à laquelle nous conduit la théorie cinétique, paraît conforme à l'expérience :

([1]) BOLTZMANN, *Théorie cinétique*, traduit par Gallotti, t. I, p. 127. Cette formule est une généralisation de celle du nivellement barométrique.

Quand un métal passe de l'état solide à l'état liquide, sa densité varie et en même temps sa conductibilité change : la conductibilité diminue pour tous les métaux qui augmentent de volume en fondant, et elle augmente pour ceux dont la fusion est accompagnée d'une diminution de volume. Ainsi pour le mercure, qui est le métal le plus facile à se procurer très pur, la conductibilité est, à la température de fusion, 4,08 fois plus grande pour le solide que pour le liquide, alors que la densité diminue seulement de 14,2 à 13,7 (1). Le même phénomène se présente pour le zinc, le plomb, l'étain, etc., dont la conductibilité varie du simple au double en passant de l'état liquide à l'état solide (2); pour le bismuth, la variation de conductibilité est du même ordre, mais de sens contraire : c'est que le bismuth diminue de volume en fondant. Les variations de densité qui accompagnent ces grandes variations de conductibilité ne sont jamais de plus de $\frac{1}{10}$. La conductibilité varie donc beaucoup plus vite que la densité.

D'autre part, quand on soumet un fil métallique à une traction, sa longueur augmente pendant que sa section diminue, mais au total il en résulte une augmentation de volume, donc une diminution de densité. Aussi la conductibilité du métal diminue; c'est ce qui résulte des expériences de Mousson (3), de Marchi (4), faites avec des fils d'acier, de fer, de cuivre, de laiton, et de celles de Tomlinson (5), portant sur un grand nombre de métaux.

Il y a une variation de la résistance du fil qui est due à son changement de forme, et l'on en tient compte en

(1) Cailletet et Bouty, *Comptes rendus*, t. C, 1888, p. 1188.
(2) L. de la Rive, *Comptes rendus*, t. LVII, 1863, p. 698.
(3) Mousson, *Neue schweizer. Zeitschrift*, t. XIV, 1855, p. 33.
(4) De Marchi, *N. Cimento* (3), t. IX, 1881, p. 31 et 50.
(5) Tomlinson, *Proc. Roy. Soc.*, t. XXV, 1876, p. 451; et t. XXVI, 1877, p. 401

calculant le rapport de l'allongement à la contraction latérale; mais il y a aussi une variation de résistance due à la variation de densité.

La variation relative correspondante est de l'ordre de 10^{-9} pour 1^{cm^3} du métal soumis à une charge de 1^g; elle est plus grande pour l'acier que pour le fer, pour le fer que pour le laiton (Tomlinson).

On peut encore comprimer un fil métallique, dans un piézomètre par exemple; c'est ce qu'a fait Chwolson [1]. Il tenait compte de la variation de température du fil par suite de la compression, et de son changement de forme, qu'il déduisait de la mesure du coefficient d'élasticité, du coefficient de torsion et du rapport de l'allongement à la contraction latérale; et il conclut qu'une partie très notable de la variation de résistance observée dépend du changement de densité : la conductibilité augmente par compression, comme la densité.

Il en est de même quand on comprime le mercure, comme le montrent les expériences de Barus [2], poussées jusqu'à 400^{atm}.

On peut déduire de ces expériences sur le changement de conductibilité par fusion ou par compression les valeurs de la constante B de la formule

$$\frac{n'}{n} = e^{-\frac{B}{T}\left(\frac{1}{\rho'}-\frac{1}{\rho}\right)}$$

et les comparer dans les deux cas, bien que les valeurs tirées des expériences de compression soient beaucoup moins certaines, car elles nécessitent la connaissance des constantes élastiques des métaux. De plus, comme ces expériences ont été faites indépendamment les unes des autres, il y a très peu de métaux pour lesquels on ait des

(1) Chwolson, *Bull. de Saint-Pétersbourg*, t. XI, 1880, p. 353.
(2) Barus, *Silliman's J.* (3), t. XL, 1890, p. 219; et *Beibl.*, t. XIV, p. 1126.

données suffisantes pour pouvoir faire la comparaison. On trouve

	Par fusion.	Par compression.
Mercure.......	$B \times 10^{-4} = 12$	$B \times 10^{-4} = 4$
Plomb........	» 13	» 2,6
Étain.........	» 9	» 0,6
Zinc..........	» 3	» 0,7

Ces valeurs sont en somme du même ordre; elles sont cependant notablement plus grandes dans le cas de la fusion; ce qui n'est pas très surprenant, car la fusion doit produire une modification de structure plus profonde qu'un simple écartement des molécules. D'ailleurs des modifications de structure peuvent bien intervenir aussi dans la compression des métaux autres que le mercure.

Quand la température d'un métal s'élève, sa conductibilité diminue. Si l'on ne faisait pas intervenir l'influence de la variation de densité, elle devrait diminuer comme $\frac{1}{c}$, donc comme $\frac{1}{\sqrt{T}}$. En réalité elle diminue plus vite : c'est que la dilatation produit une diminution de densité, et par suite de conductibilité. Mais la variation est cependant moins rapide que si le même changement de densité était produit par compression, tout en restant du même ordre. Ainsi, pour le mercure, la variation relative de résistance spécifique est liée à la variation relative de densité par l'équation

$$\frac{\delta R}{R} = -10\frac{\delta\rho}{\rho},$$

dans le cas de la compression, et

$$\frac{\delta R}{R} = -4,4\frac{\delta\rho}{\rho},$$

dans le cas de la variation de température.

Ceci conduit à supposer que l'élévation de la température a pour effet de faciliter la dissociation corpusculaire,

et cet effet compense en partie celui que produit la dilatation.

D'autres expériences montrent encore que les couches de passage doivent avoir une conductibilité plus faible que le métal homogène.

Vincent (¹) a mesuré la conductibilité de couches minces d'argent déposées sur du verre, et dont il faisait varier l'épaisseur. Il a constaté que l'allure de la variation de la conductibilité en fonction de l'épaisseur ne pouvait s'expliquer qu'en admettant l'existence de couches de passage dont la conductibilité devait être inférieure à celle de l'argent homogène. Ces expériences donnent pour la conductibilité moyenne de la couche de passage, quand le courant circule dans le sens de la surface, une valeur deux ou trois fois plus faible que pour l'argent ordinaire. Mais ce n'est là qu'une limite inférieure qui doit être bien éloignée de la valeur qu'on obtiendrait si le courant traversait la couche dans le sens de son épaisseur, comme dans un contact.

Enfin, quand un contact est soumis à une pression même assez grande, si l'on calcule la résistance qu'il devrait avoir d'après les formules de Hertz, on trouve toujours une valeur notablement plus faible que celle que donne l'expérience. Ainsi les nombres donnés par Meyer pour la résistance de deux sphères d'acier de 4^{mm} environ de rayon, pressées par un poids de 1000^{g}, sont 30 fois plus grands que ceux qu'on peut calculer, en supposant partout la même conductibilité. Et cependant Lafay a trouvé expérimentalement pour la même pression des valeurs du rapprochement des deux corps qui sont plus grandes que celles que donnent les formules de Hertz; de sorte que, si la conductibilité était partout celle du métal homogène,

(¹) VINCENT, Thèse de Doctorat, 1899; *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIX, 1900, p. 421.

l'expérience auraît dû donner pour la résistance des valeurs trop faibles. Il faut conclure qu'au contact la conductibilité est inférieure à celle du métal homogène.

Ainsi tous les faits expérimentaux confirment l'hypothèse que la conductibilité d'un métal diminue très vite quand la densité diminue, hypothèse sur laquelle repose notre explication de la cohération.

Il reste à voir comment peut s'expliquer l'action du courant qui traverse la couche de transition qui existe entre les deux métaux, action d'où résulte la cohération.

I. D'abord, quand le courant passe, il se produit une attraction entre les surfaces qui limitent la couche des deux côtés et la séparent du métal homogène. On sait en effet que, lorsqu'un milieu de conductibilité moindre est intercalé entre deux milieux plus conducteurs, il existe sur les surfaces de séparation une pression électrostatique comme à la surface de séparation d'un conducteur et d'un isolant. C'est ainsi que Gouy mesure les pouvoirs inducteurs spécifiques des électrolytes à l'aide d'un électromètre à quadrants plein de l'électrolyte [1]. Si K est le pouvoir inducteur spécifique dans la couche de transition, ε l'épaisseur de cette couche, et V la différence de potentiel qui existe de part et d'autre, la pression électrostatique sur une des faces de la couche sera :

$$\frac{KV^2}{8\pi\varepsilon^2}.$$

Cette quantité peut être très grande, car V est de l'ordre du dixième de volt ou du volt, K doit être grand et ε est très petit.

Il en résulte que le passage du courant, en produisant cette pression électrostatique, produit le même effet qu'une forte augmentation de pression.

---

[1] Gouy, *Comptes rendus*, t. CIV, 1888, p. 540 et 930.

II. Le passage du courant doit aussi élever très notablement la température des couches superficielles, ce qui, au lieu de produire une augmentation de résistance comme dans un métal homogène, facilite la diffusion qui tend à se produire naturellement sous l'action de la faible pression qui assure le contact, et lui permet de devenir beaucoup plus rapide. Spring a montré en effet qu'une élévation de température hâtait la diffusion des corps dans une très grande mesure, cette température étant maintenue toutefois bien au-dessous du point de fusion des métaux. De même du fer chauffé dans du noir de fumée à une température bien inférieure à sa température de fusion diffuse dans le noir de fumée, et inversement le carbone dans le fer ([1]). Le courant doit donc agir d'une façon notable par l'échauffement qu'il produit.

III. Quand le courant passe, les ions positifs sont soumis au champ électrique et ils doivent tendre à se déplacer dans le sens du champ. Comme il faut admettre que ces ions ont une certaine mobilité (qui doit d'ailleurs augmenter quand la densité diminue et peut être notable dans les couches de passage), et comme d'autre part toutes les molécules sont à leur tour ions par le double jeu de la recombinaison et de la dissociation corpusculaire, il doit se produire un mouvement d'ensemble dans le sens du champ qui facilite la diffusion dans ce sens.

L'expérience a montré dans des solides des déplacements qui ne sont pas sans analogies avec celui-là. Je rappellerai les expériences de Warburg ([2]) : il versait de l'amalgame de sodium dans une éprouvette de verre mince, plongeait l'éprouvette dans du mercure pur et faisait passer le courant à travers le verre en ayant soin que le mercure

([1]) A. Colson, *Comptes rendus*, t. XCIII, 1881, p. 1074; t. XCIV, 1882, p. 26.

([2]) E. Warburg, *Annalen der Physik*, t. XXI, 1884, p. 622.

pur fût cathode; en même temps que le courant passait, le sodium de l'amalgame passait dans le mercure pur, à travers le verre. Des expériences analogues ont été faites par Lehmann ([1]) sur l'iodure d'argent solide.

Ainsi il doit se produire un tassement des molécules de la couche dans le sens des potentiels décroissants. Si l'on change le sens du champ, le tassement se fera en sens contraire; il pourra se défaire aussi partiellement dans les régions où il était peu avancé et où les forces moléculaires ne sont pas encore suffisantes, de sorte qu'à la cohération pourra se superposer une légère augmentation de résistance qu'on ne pourra apercevoir que lorsque la cohération qui se produit simultanément ne sera plus assez grande pour la masquer. Ainsi s'expliqueraient simplement les effets du changement de sens du courant que j'ai constatés.

Une élévation de température rend ces tassements plus rapides, ainsi qu'il résulte des expériences de W. Spring; un contact chauffé doit donc avoir une sensibilité plus grande, et c'est ce que les expériences de Guthe ont montré.

Si une seule des moitiés du contact est chauffée, il vaut mieux que ce soit celle dont les molécules ont le plus à se déplacer, c'est-à-dire celle dont le potentiel est le plus élevé; ainsi s'explique encore le fait constaté par Guthe que la sensibilité est plus grande pour le même courant cohérateur quand il passe de la surface chaude à la surface froide.

Quand on revient à des intensités plus faibles que celle qui a servi à cohérer, le tassement subsiste, et, si la résistance varie réversiblement avec l'intensité, c'est parce que le contact prend une température d'autant plus

---

([1]) O. Lehmann, *Annalen der Physik*, t. XXIV, p. 18, et t. XXXVIII, p. 396.

élevée que le courant est plus intense : la résistance augmente en effet quand l'intensité augmente, comme nous l'avons vu.

Mais au début, quand la distance des molécules est encore trop grande, il doit intervenir un phénomène différent. Les surfaces des métaux n'étant pas planes, le chemin maximum à franchir par les corpuscules pour passer d'un métal à l'autre va en augmentant quand on s'éloigne du milieu du contact dans le plan tangent commun, de sorte que la surface à travers laquelle les corpuscules peuvent passer est d'autant plus grande que le champ est plus grand.

La résistance doit, à cause de cela, diminuer quand l'intensité augmente, jusqu'à ce que les variations de la surface utile ne portent plus que sur une faible partie de cette surface. Ainsi s'expliqueraient les deux modes de variation de la résistance avant la cohération et après une cohération suffisante.

CONCLUSIONS.

1° L'examen optique du cohéreur montre que la cohération ne se produit qu'au contact, qu'il ne se forme pas de pont et qu'il n'y a pas traces de fusion; on est aussi amené à supposer par là que le diélectrique ne peut jouer le rôle essentiel dans le phénomène de la cohération. Cette manière de voir est confirmée par l'étude des actions sur le cohéreur de radiations diverses, telles que la lumière ultra-violette, les rayons Röntgen et les rayons du radium.

2° D'autre part les expériences réalisées avec un contact entre gouttes de mercure, ou avec un contact placé dans le vide, montrent que le rôle essentiel n'appartient non plus, dans le phénomène de la cohération, ni aux oxydes, ni aux gaz condensés.

3° Aucune des explications antérieurement proposées

n'est donc suffisante. Mais l'étude de l'action de la pression sur le contact montre qu'il se produit dans le cas de la pression des variations de résistance présentant de grandes analogies avec celles qui se produisent dans la cohération, et qui ne peuvent s'expliquer par les propriétés élastiques des métaux considérés en masse homogène. Il faut admettre qu'il se produit en chaque point du contact une modification qui est surtout importante quand la pression est très faible, c'est-à-dire précisément quand on se trouve dans les conditions où le contact fonctionne comme cohéreur. Les analogies entre la cohération et l'action de la pression nous conduisent à penser que c'est aussi cette modification qui, hâtée et exagérée par le passage du courant, constitue la cohération; elle doit consister en une pénétration mutuelle des couches de passage par diffusion de leurs molécules, phénomène déjà nécessaire pour expliquer les expériences classiques de W. Spring.

4° Cette explication est d'accord avec les phénomènes complexes rencontrés dans l'étude de la cohération par un courant continu, et sert à les éclairer. Ces phénomènes sont les suivants :

La résistance éprouve une diminution progressive dans le temps, qui constitue le phénomène irréversible de la cohération;

Elle éprouve en outre des variations réversibles quand la cohération n'a pas le temps de se produire, ou quand elle est complètement terminée;

Aucune discontinuité n'apparaît jamais dans ces phénomènes;

Le fait de changer le sens du courant pendant qu'il produit la cohération provoque des variations de résistance qui montrent nettement que le phénomène ne peut se ramener uniquement à des actions mécaniques ou thermiques, exercées sur une masse homogène.

5° L'explication proposée exige que la conductibilité d'un métal diminue très vite quand la densité diminue. La théorie cinétique des métaux conduit en effet à cette conclusion, et ce point est vérifié par des faits nombreux et bien connus, mais restés sans lien jusqu'ici.

Enfin on peut, toujours en s'aidant de la théorie cinétique, se rendre un compte au moins qualitatif de la plupart des particularités rencontrées dans l'étude de la cohération par le courant.

RECHERCHES SUR QUELQUES COMBINAISONS DU PLATINE;

PAR M. MAURICE BLONDEL.

INTRODUCTION.

Les recherches faites sur les composés du platine sont tellement nombreuses, elles se sont étendues jusqu'à des combinaisons d'une telle complication, que l'on pourrait croire achevée l'histoire des combinaisons les plus simples, de celles qui furent le plus anciennement connues. Cependant les oxydes de platine ont été peu étudiés et les combinaisons purement salines de ces oxydes avec les acides n'ont même jamais été isolées.

Les composés improprement dénommés *sels de platine* sont tous formés de radicaux dans lesquels les éléments sont si intimement groupés qu'on ne peut les séparer par les réactifs ordinaires des sels métalliques. Ces corps répondent pourtant à la définition des sels. On admet, en effet, que les sels se forment par la combinaison d'une base et d'un acide *avec élimination d'eau* et qu'une base est un composé plus ou moins hydraté du métal avec l'oxygène. Or l'hydrate platinique desséché à 100°, PtO^2, H^2O, ne se dissout pas dans l'acide sulfurique même concentré;

PtO^2,H^2O n'est donc pas une base, bien qu'il en ait la composition. Si l'on combine une molécule d'hydrate platinique $PtO^2,4H^2O$ avec 4 molécules d'acide chlorhydrique, on doit avoir un sel *neutre* et cependant on obtient ainsi un composé *acide* qui, traité par le nitrate d'argent ou par la potasse, ne précipite ni chlorure d'argent ni oxyde de platine. On peut enfin, comme je le montrerai dans le cours de ce travail, dissoudre jusqu'à $4PtO^2$ dans $4HCl$; le corps résultant devrait, d'après la théorie des sels, être un sel *basique,* or il rougit fortement le tournesol et la présence d'un grand excès d'acide ne le détruit pas.

Voici donc des exemples pris parmi les composés platiniques, auxquels ne s'appliquent pas les définitions des bases et des sels, telles qu'elles sont actuellement admises. Cette contradiction entre la théorie et les faits observés n'est pas spéciale aux combinaisons du platine, on la rencontre fréquemment dans l'histoire des composés de la plupart des métaux.

Une étude approfondie des composés oxaliques et sulfuriques de l'oxyde de chrome a amené M. Wyrouboff [1] à concevoir les sels métalliques, sous un aspect tout à fait différent. M. Wyrouboff considère comme *composés normaux* ceux qui se sont formés par la combinaison de l'hydroxyde avec l'acide *sans* élimination d'eau. Dès qu'il y a élimination d'eau, on obtient un composé *anormal, complexe,* un véritable éther plus ou moins saturé, ne donnant plus les réactions caractéristiques des éléments dont il est constitué. « Les hydroxydes, dit M. Wyrouboff, n'agissent pas seulement par leur élément métallique, mais encore et surtout par l'ensemble des hydroxyles qu'ils renferment. » Ces hydroxyles peuvent être en partie *basiques, acides* ou même *alcooliques.* Cette

(1) *Bull. Soc. chim.,* 3e série, t. XXVII, 1902, p. 671.

théorie, basée sur des faits nombreux, a permis à M. Wyrouboff d'expliquer les propriétés en apparence si paradoxales des composés oxaliques et sulfuriques du sesquioxyde de chrome; elle lui a montré, en outre, l'existence possible de toute une série de combinaisons nouvelles que l'expérience est venue confirmer.

Quant aux sels *basiques,* M. Wyrouboff attribue la formation de la plupart d'entre eux à un phénomène de condensation, de polymérisation de l'hydroxyde avec ou sans élimination d'eau. Par le fait même de cette polymérisation, l'oxyde a nécessairement changé de valence et a pu ainsi fournir, avec une très faible quantité d'acide, des composés saturés ou même acides. Cette hypothèse explique très simplement la formation des corps condensés parfaitement définis qu'on trouve dans les terres rares : tels que $(Ce^3O^4)^{20}4HCl$, $ThO^4 8SO^4H^2$, et aussi celle de *l'oxyde de fer colloïdal* qui ne serait pas un oxyde soluble comme on l'avait admis jusqu'ici, mais un sel acide, $(Fe^2O^3)^n 4HCl$, d'un oxyde très polymérisé.

J'ai été amené souvent, au cours de ce travail, à faire appel à ces théories; elles m'ont permis d'éclaircir un peu certains points encore bien obscurs de l'histoire des composés du platine.

En entreprenant ces recherches je me proposai d'étudier le sulfate platinique; des difficultés rencontrées dès le début m'ont souvent obligé de m'écarter du but et m'ont entraîné, comme je vais le montrer, à l'étude d'autres composés sur lesquels il était impossible de ne pas m'arrêter.

La préparation du sulfate platinique nécessitait celle de l'oxyde platinique. Le procédé employé par Frémy pour se procurer cet oxyde me donnait des résultats irréguliers; il fallut préciser les conditions du succès et reconnaître qu'il était attaché à la formation exclusive d'un platinate soluble, polymérisable sous de faibles influences en produits insolubles.

La dissolution de l'oxyde platinique dans l'acide sulfurique, essayée suivant les indications de Berzélius, fournit un produit complexe. Il ne se forme pas un sulfate platinique, combinaison saline d'oxyde métallique et d'acide sulfurique, mais un groupement dans lequel ni l'oxyde de platine ni l'acide sulfurique ne sont décelés par leurs réactifs ordinaires, groupement que l'on peut appeler acide platisulfurique, rentrant dans le type des platisels PtX^6M^2.

Ce n'est que dans des conditions très spéciales que j'ai pu obtenir de véritables combinaisons salines de l'oxyde platinique : sulfate et chlorhydrate. Cette dernière m'a fourni une série de polymères et par dédoublement un hydrate platinique cristallisé.

L'analyse et les réactions me permettaient dès lors de grouper les combinaisons platiniques : hydrates, platinates, chlorhydrates, dans deux séries parallèles à celles des combinaisons stanniques : combinaisons orthostanniques et métastanniques.

J'avais dû m'éloigner de l'expérience de Berzélius, mon point de départ. La complexité du produit qu'elle m'avait donné m'y ramena : à côté de l'acide platisulfurique, je reconnaissais l'existence d'un acide sesquioxyplatisulfurique dont je parvins à séparer par les alcalis, je ne puis dire le sesquioxyde de platine, mais un composé extrêmement condensé ne renfermant avec cet oxyde que 1 pour 100 de soude.

La connaissance de cet oxyde me fit faire un retour sur les rapports supposés entre la série des platoxalates jaune clair et celle des platoxalates foncés. Selon les uns les deux séries étaient isomères, selon les autres une faible quantité d'un produit suroxydé ferait passer la couleur du jaune au brun.

Je cherchai à oxyder l'acide platoxalique. Cela me conduisit d'abord à découvrir un acide nouveau : l'acide pla-

tioxalique $PtO(C^2O^4)^2H^2$, composé plus oxygéné que l'acide platoxalique $Pt(C^2O^4)^2H^2$, ensuite à rejeter comme fausse l'une des hypothèses émise au sujet des platoxalates. L'autre fut écartée comme inutile, à la suite d'expériences montrant que la couleur brune de ces sels est simplement due à la présence d'un platoxalate acide.

A défaut de l'unité du sujet, j'espère que ce court exposé montrera le lien qui, sous une apparente incohérence, rattache ces recherches l'une à l'autre.

Ce travail entrepris sous la direction de M. Hautefeuille, mon regretté et vénéré maître, poursuivi avec l'aide des précieux conseils de M. Wyrouboff, a été exécuté au laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Paris. Je suis heureux de présenter mes sincères remercîments à M. le Professeur Wallerant, Directeur du laboratoire de Minéralogie et d'exprimer à M. Wyrouboff ma respectueuse reconnaissance.

CHAPITRE I.

HYDRATES PLATINIQUES.
ACTION DES ALCALIS SUR LES HYDRATES PLATINIQUES.

1° **Hydrate platinique** ($PtO^2, 4H^2O$).

L'hydrate platinique s'obtient en décomposant les platinates par un acide. Les procédés anciennement employés par Döbereiner (¹), Berzélius (²) n'ont jamais fourni à ces savants qu'un oxyde impur, assez fortement polymérisé.

C'est à une méthode commode, indiquée par Frémy (³),

(¹) *Pogg. Ann.*, t. XXVIII, 1833, p. 181.
(²) *Traité de Chimie*, 5ᵉ édition française, t. II, p. 443.
(³) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. XXXI, p. 478.

que l'on a recours aujourd'hui pour préparer l'hydrate platinique. Je rappellerai que Frémy décompose le chloroplatinate de potassium par un excès d'alcali et que, dans la combinaison soluble ainsi formée, il précipite l'hydrate platinique par l'acide acétique. On obtient un oxyde jaune nankin, facilement soluble dans les acides étendus; récemment préparé, il n'est pas polymérisé. Il répond à la formule $PtO^2, 4H^2O$ et renferme fréquemment une petite quantité de chlore et d'alcali. Je conserve aux produits de Döbereiner et de Frémy le nom d'oxyde platinique, mais ce n'est pas sans faire, en raison de l'impossibilité de les dépouiller entièrement d'alcali, une réserve sur laquelle j'aurai à revenir.

Dans un récent Mémoire, M. L. Wöhler ([1]) a montré que la composition de l'hydrate platinique est bien $PtO^2, 4H^2O$, si on le sèche à l'air libre; il a remarqué en outre que, dans le vide sec, l'hydrate perd très lentement $2H^2O$ et devient $PtO^2, 2H^2O$. Cette composition est atteinte plus rapidement si l'on chauffe le produit à 100°; une longue dessiccation à cette température conduit même à PtO^2, H^2O. M. L. Wöhler n'insiste pas sur les divers composés qu'il obtient ainsi et qu'il considère comme de l'oxyde platinique plus ou moins hydraté. Ces composés ont cependant des propriétés bien différentes de $PtO^2, 4H^2O$. M. Wöhler, en étudiant la dissociation de l'oxyde platinique, a observé que la décomposition de cet oxyde par la chaleur se poursuit régulièrement jusqu'à vers 400°, température à laquelle il est transformé entièrement en oxyde platineux; il en conclut que les oxydes intermédiaires de Dudley ([2]), $Pt^2O^3, 2H^2O$, et de Jorgensen ([3]), Pt^3O^4, ne peuvent pas exister. Il a reconnu, d'ailleurs, que le produit de Dudley, obtenu en chauffant

(1) *Z. anorg. Chem.*, t. XL, 1904, p. 423.
(2) *Amer. chem. Jour.*, t. XXVIII, 1902, p. 59.
(3) *Journal Prakt. Chem.*, (2), t. XVI, 1877, p. 345.

de la mousse de platine avec du peroxyde de sodium, n'est qu'un hydrate platinique légèrement réduit; quant à l'oxyde de Jorgensen, c'est un mélange variable de PtO^2 et de PtO. Bien que, de mon côté, je n'aie pas non plus réussi à obtenir du sesquioxyde de platine par l'action de la chaleur seule sur l'hydrate platinique, je tiens à faire remarquer dès maintenant que les dérivés du sesquioxyde de platine existent et qu'ils constituent, comme je le montrerai plus loin, des composés parfaitement définis.

La préparation de l'hydrate platinique exige la formation préalable d'un platinate. Il n'est pas possible, en effet, de retirer directement l'oxyde platinique de ses combinaisons avec les acides. Ces composés, chlorures, sulfates, etc. sont, comme je l'ai déjà dit, formés de radicaux complexes, dans lesquels les éléments sont si intimement unis qu'ils ne permettent pas les réactions qui caractérisent les sels métalliques normaux. En particulier, ils ne fournissent pas d'hydrate platinique quand on les traite par les alcalis.

L'étude attentive de l'action des acides chlorhydrique et sulfurique sur l'hydrate platinique m'a montré que ces sels platiniques *normaux* pouvaient cependant exister. A l'inverse des composés précédents, ces corps sont extrêmement instables et l'eau seule suffit pour séparer l'acide de la base.

Hydrate platinique $PtO^2, 4H^2O$. — L'hydrate platinique pur, tel que je l'ai obtenu en dédoublant par la dilution sa combinaison avec l'acide chlorhydrique, se présente sous la forme d'un précipité blanc jaunâtre grumeleux. Lorsque le dédoublement est effectué lentement, sur un dialyseur, il se présente sous forme de cristaux aciculaires, doués d'une forte action sur la lumière polarisée, soudés en croûtes jaune paille. L'oxyde ainsi préparé est très pur; ce procédé pourra par suite servir utilement à la purification de l'oxyde de Frémy. Séché à l'air, il ren-

ferme comme ce dernier $4H^2O$; les deux hydrates retirés soit des sels platiniques, soit des platinates, ont donc la même composition $PtO^2, 4H^2O$.

Récemment préparé et encore humide, l'hydrate platinique se dissout très facilement dans les acides étendus : c'est là une des propriétés caractéristiques des hydroxydes normaux. Il renferme, par conséquent, le groupement $Pt^{IV}(OH)^4$, dans lequel les hydroxyles peuvent être ou acides ou basiques, l'hydrate platinique étant susceptible de se combiner soit avec les acides, soit avec les bases. L'étude de ces combinaisons nous permettra de pénétrer plus avant dans la constitution de l'hydrate platinique; elle nous montrera que, des quatre hydroxyles, deux sont basiques et deux acides.

L'instabilité des composés normaux du platine est si grande qu'il est impossible d'isoler l'hydrate normal à l'état sec. Une simple dessiccation dans l'air, un séjour plus ou moins prolongé dans l'eau même suffisent pour donner à la molécule normale une structure complexe; l'hydrate prend une couleur plus foncée et bientôt il ne se dissout plus dans les acides étendus, il ne forme plus de sels normaux. La constitution de l'hydrate sec dont j'ai donné la formule $PtO^2, 4H^2O$ n'est donc pas $Pt(OH)^4, 2H^2O$. De l'eau de simple hydratation est entrée dans la molécule de l'hydroxyde $Pt(OH)^4$, il y a eu transformation de l'hydroxyde *normal* en *oxyde complexe* $Pt(OH)^6H^2 = PtO^2, 4H^2O$. (Ce corps fait partie de la série PtX^6H^2, série de l'acide chloroplatinique $PtCl^6H^2$.)

A 100°, il perd lentement $2H^2O$ et devient

$$PtO^2, 2H^2O = PtO^2(OH)^2H^2,$$

Il est identique, comme composition du moins, à l'oxyde polymérisé, de couleur ocreuse, autrefois obtenu par Döbereiner, qui ne se dissout qu'avec difficulté dans les acides

forts et que les alcalis attaquent seulement si on les fait agir en solution concentrée et à chaud.

A 120°, l'oxyde perd encore une molécule d'eau, sa formule répond à $PtO^2, H^2O = PtO^3H^2$.

Vers 150°, il noircit et subit déjà un commencement de réduction que l'on constate à ce que sa dissolution dans l'acide chlorhydrique contient du chlorure platineux. Il n'est donc pas possible de transformer l'hydrate en bioxyde anhydre (PtO^2) par l'action de la chaleur comme l'ont avancé à tort Berzélius, Chenevix et Richter [1].

Analyse. — Les oxydes placés dans une nacelle ont été réduits dans un courant d'hydrogène. Il est prudent de ne faire passer l'hydrogène que lorsque tout l'air a été chassé du tube par un courant de CO^2; la réduction commençant à froid, la mousse de platine formée dès le début suffirait pour provoquer des explosions.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Pt..........	65,16	65,02	65,14
O^2..........	10,72	10,69 (calculé)	10,62 (calculé)
$4H^2O$.......	24,12	24,28 (p. dif.)	24,24 (p. dif.)
	100,00		

Perte à 100° : 12,15 ; 11,95 calculé pour $2H^2O$... 12,06
Perte à 120° : 17,72 calculé pour $3H^2O$... 18,09

2° Combinaisons avec les alcalis.

L'hydrate platinique et ses polymères se combinent avec les alcalis. C'est en dédoublant par les acides ces combinaisons alcalines que Döbereiner [2], d'abord, puis Frémy ont préparé leurs oxydes platiniques. Les travaux de ces chimistes donnent lieu à des réserves tirées de l'étude récente des platinates alcalins. Cette étude

[1] *Gmelin. Kraut.*, t. III, p. 1069.
[2] *Ann. Pharm.*, t. XIV, p. 21.

avait été l'origine des recherches que j'expose ici. Devancé par M. Bellucci (1), je n'ai plus à m'étendre sur l'histoire de ces platinates, mais il m'appartient encore et il est utile d'en faire connaître certaines propriétés qui n'ont pas attiré l'attention de mon devancier. M. Bellucci considère les platinates qu'il a obtenus $PtO^2, K^2O, 3H^2O$, $PtO^2, Na^2O, 3H^2O$ comme des composés complexes auxquels il attribue la formule de constitution $Pt(OH)^6K^2$, dont il fait ensuite dériver celle de l'acide platinique $Pt(OH)^6H^2$. De plus la formation des platinates polymérisés semble lui avoir échappé.

Comme lui, j'avais préparé les platinates alcalins $PtO^2, Na^2O, 3H^2O$, $PtO^2, K^2O, 3H^2O$, en dissolvant l'oxyde de platine récemment précipité, l'oxyde de Frémy, par exemple, dans une lessive alcaline très concentrée. La liqueur clarifiée, décantée, évaporée sur l'acide sulfurique me donna des croûtes jaunâtres formées de petits cristaux agissant énergiquement sur la lumière polarisée; essorés et séchés dans le vide, ils possèdent la composition ci-dessus indiquée. Ils sont très solubles dans l'eau, et leurs solutions précipitent de l'hydrate platinique quand on les traite par un acide étendu. Ce sont donc bien des sels *normaux* et non des composés complexes; leur formule de constitution doit être :

$$Pt(OH)^4, 2(KOH) = PtO^2, K^2O, 3H^2O.$$

Elle montre que des $4(OH)$ de l'hydroxyde platinique deux seulement sont basiques. Chauffés à 110°, ces composés ne perdent pas d'eau, mais ils deviennent insolubles et plus difficilement attaquables par les acides. Leur composition n'a pas changé, mais leur constitution est devenue complexe $Pt(OH)^6K^2$ et analogue à celle de l'oxyde platinique sec $Pt(OH)^6H^2$.

(1) *Z. anorg. Chem.*, t. LXIV, 1905, p. 168.

Or, ces cristaux de platinates normaux, dissous dans l'eau, possèdent la propriété qui leur est commune avec les sels à base d'oxyde platinique, de se polymériser rapidement dans leur dissolution étendue et de ne jouir de quelque stabilité qu'en dissolution très concentrée et en présence d'un excès d'alcali. Cela explique pourquoi les produits obtenus jusqu'ici, dans des conditions expérimentales qui ont d'ailleurs été généralement mal précisées, ont toujours été des produits condensés.

La dissolution de platinate normal, limpide, douée de réaction alcaline, prend, par une conservation de quelques jours, un aspect colloïdal et laisse déposer sous forme pulvérulente le platinate très peu soluble de Weiss et Döbereiner (¹)

$$(PtO^2)^3, Na^2O, 6H^2O.$$

Sur le dialyseur, les conditions sont plus favorables à la polymérisation; une assez grande quantité de sel cristalloïde passe bien tout d'abord dans le vase extérieur, mais l'alcali est éliminé plus rapidement et après quelques jours il ne reste sur la membrane qu'une solution colloïdale de composition invariable renfermant le platine et la soude dans le rapport 5 Pt : 2 (NaOH). Cette solution, évaporée sur l'acide sulfurique, laisse des écailles rouges insolubles dans l'eau et qui, séchées dans le vide, ont pour composition :

$$(PtO^2)^5, Na^2O, 9H^2O = (PtO^2)^5(NaOH)^2, 8H^2O.$$

Les conditions de la polymérisation ne peuvent toutefois être tellement réglées que parfois il ne se sépare, aux débuts de l'expérience, une petite quantité du platinate $(PtO^2)^3, Na^2O, 6H^2O$.

Analyse des platinates condensés. — La matière est attaquée lentement par de l'acide sulfurique concentré; on évapore l'excès

(¹) *Pogg. Ann.*, t. XXVIII, 1833, p. 181.

d'acide et, par calcination au rouge, on obtient le platine et le sulfate de sodium.

1° *Platinate de Döbereiner :*

	Calculé.	Trouvé.
3 { Pt	68,69	68,56
3 { O^2	11,30	11,14 (calc.)
Na^2O	7,30	6,78
$6H^2O$	12,71	13,52 (par diff.)
	100,00	

2° *Métaplatinate de sodium :*

	Calculé.	Trouvé.	
5 { Pt	71,70	72,36	71,32
5 { O^2	11,80	11,84 (calc.)	11,71 (calc.)
Na^2O	4,58	4,45	4,80
$9H^2O$	11,92	11,35 (par diff.)	12,17 (par diff.)
	100,00		

Récemment préparée, la dissolution de platinate normal ne précipite pas immédiatement par les chlorures ou sulfates alcalins, ce qui arrive à la longue ou si la solution a été chauffée et qu'elle se soit ainsi polymérisée. Le précipité de platinate condensé entraîne toujours une quantité, fort variable du reste, d'acides chlorhydrique ou sulfurique.

Les combinaisons que je viens d'étudier manifestent en somme, dans leurs compositions et leurs propriétés, une certaine analogie avec les stannates et les métastannates. L'analogie des platinates et des stannates, d'ailleurs reconnue par M. Bellucci, ressort mieux encore de l'examen qu'il a pu faire des produits cristallisés, de leur forme rhomboédrique, du voisinage de leurs angles. C'est pourquoi je me crois autorisé à désigner ces combinaisons du platine sous le nom d'*orthoplatinates* et de *métaplati-*

nates :

Platinate de sodium	$PtO^2, Na^2O, 3H^2O$
Stannate de sodium	$SnO^2, Na^2O, 3H^2O$
Acide métaplatinique	$(PtO^2)^5, 10H^2O$
Acide métastannique.......	$(SnO^2)^5, 5H^2O$
Métaplatinate de sodium ...	$(PtO^2)^5, Na^2O, 9H^2O$
Métastannate de sodium ...	$(SnO^2)^5, Na^2O, 4H^2O$

Il faut cependant remarquer que les composés métastanniques et les composés métaplatiniques diffèrent par $5H^2O$; leurs procédés de préparation ne sont d'ailleurs pas identiques.

Les alcalis transforment facilement le métaplatinate en orthoplatinate. L'un et l'autre sont décomposés par les acides minéraux, qui mettent en liberté de l'acide orthoplatinique soluble dans l'acide chlorhydrique étendu ou de l'acide métaplatinique impur difficilement soluble dans le même réactif.

Cette décomposition a été appliquée, comme je l'ai indiqué, par Dœbereiner et par Frémy à la préparation de leurs oxydes platiniques.

Dœbereiner (¹) attaquait une solution de chlorure platinique par un excès de carbonate de sodium, évaporait à sec, reprenait par l'eau et traitait la masse insoluble par l'acide nitrique faible. Il obtenait un produit de couleur rouille, difficilement soluble dans les acides, auquel il attribuait la composition $PtO^2, 2H^2O$, mais qui, en réalité, ne pouvait être entièrement débarrassé d'alcali. En raison de la facile polymérisation des orthoplatinates alcalins, il ne pouvait en effet, dans les conditions de l'expérience, se former qu'un métaplatinate qui, difficilement et plus ou moins complètement décomposé par l'acide nitrique, mettait en liberté de l'oxyde métaplatinique retenant toujours un composé alcalin très condensé.

(¹) DŒBEREINER, *loc. cit.*

Frémy [1] indique de traiter le chloroplatinate de potassium par un excès de potasse et de décomposer la dissolution ainsi obtenue par l'acide acétique. Il obtient ainsi un précipité qui, par sa composition comme par ses propriétés, s'identifie avec l'hydrate orthoplatinique précédemment décrit. Toutefois, Frémy ne donne point de détails suffisamment précis sur la conduite des opérations. J'ai dû les répéter bien des fois et j'ai pu constater que l'on ne transformait à coup sûr le chloroplatinate en orthoplatinate qu'aux conditions suivantes :

Employer une proportion de potasse pour le moins égale à 1,5 fois la proportion calculée, une proportion d'eau strictement suffisante pour réduire en bouillie épaisse le mélange de chloroplatinate et de potasse, chauffer quelques instants au bain-marie. Si l'on emploie moins de potasse ou plus d'eau, l'orthoplatinate subit une polymérisation plus ou moins avancée au sein de la liqueur et le produit de la préparation se rapproche du produit préparé par Dœbereiner.

CHAPITRE II.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR L'HYDRATE PLATINIQUE.

L'action de l'acide chlorhydrique sur les composés platiniques, et notamment son action sur l'oxyde à la température ordinaire, donne toujours naissance à de l'acide chloroplatinique $PtCl^6H^2$, c'est-à-dire à une combinaison formée avec un dégagement de chaleur considérable [79^{Cal} d'après M. Pigeon [2]], dans laquelle le groupement des éléments est tel que l'on ne peut, à l'aide même des alcalis, de l'acide sulfurique, du nitrate d'argent,

(1) Frémy, *loc. cit.*

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. II, 1894, p. 468.

séparer que partiellement le chlore et le platine. L'acide chloroplatinique n'est donc pas un composé normal, pas plus d'ailleurs que le chlorure de platine de Norton, $PtCl^4, 5H^2O$. Norton (¹) préparait ce corps en décomposant le chloroplatinate d'argent par l'eau bouillante :

$$PtCl^6Ag^2 + 5H^2O = PtCl^4, 5H^2O + 2AgCl.$$

Il le considérait comme un hydrate de tétrachlorure de platine. S'il en était ainsi, on devrait pouvoir facilement le déshydrater par l'action de la chaleur seule, et obtenir $PtCl^4$ anhydre. Or M. Pigeon (²) a montré combien le départ de la dernière molécule d'eau était pénible; il nécessite, en effet, une température de 215°, dans le vide et en présence de potasse fondue. Le tétrachlorure de platine anhydre ainsi obtenu se dissout instantanément dans l'eau pour donner de nouveau le chlorure de Norton.

Les récents travaux de MM. Miollatti et Bellucci (³) ont nettement établi la constitution du chlorure de Norton. Ce corps fait partie de leurs acides chloroplatiniques, composés qui dérivent tous de l'acide chloroplatinique $PtCl^6H^2$, ainsi que le montre le Tableau suivant :

Acide chloroplatinique...........	$PtCl^6H^2$
Acide pentachloroplatinique......	$PtCl^5(OH)H^2$
Acide tétrachloroplatinique (chlorure de Norton)...............	$PtCl^4(OH)^2H^2$
Acide trichloroplatinique	$PtCl^3(OH)^3H^2$
Acide dichloroplatinique.........	$PtCl^2(OH)^4H^2$
Acide monochloroplatinique......	$PtCl(OH)^5H^2$

Ces acides forment une série complète entre l'acide chloroplatinique et l'acide platinique $Pt(OH)^6H^2$, composé complexe dérivé de l'hydrate de l'hydroxyde normal

(¹) *Journ. prakt. Chem.*, 2ᵉ série, t. II, p. 469.

(²) *Ann. de Chim. et de Phys.*, loc. cit.

(³) *Z. anorg. Chem.*, t. XXI, 1899, p. 445, et t. XXVI, 1901, p. 203.

$Pt(OH)^4, 2H^2O$. Ce sont tous des acides capables de donner des sels assez nettement définis, dont la plupart ont été préparés par MM. Miolatti et Bellucci.

On ne connaît donc aucune combinaison résultant de l'union de l'acide chlorhydrique avec l'hydrate platinique qui présente les propriétés générales des sels métalliques. Or en suivant attentivement ce qui se passe lorsque l'on traite, à la température de 0°, l'oxyde de Frémy $PtO^2, 4H^2O$ par l'acide chlorhydrique étendu de 5 volumes d'eau, j'ai constaté que la dissolution de l'oxyde, très lente d'ailleurs, se fait sans donner, au moins dès le début, aucune quantité appréciable d'acide chloroplatinique. Ayant séparé, en temps utile, la dissolution de l'oxyde non dissous, je reconnus d'une part qu'elle ne précipite pas par les sels de potassium, d'autre part que la dilution en précipite l'oxyde de platine absolument exempt de chlore. Dans cette dissolution l'oxyde de platine forme donc avec l'acide chlorhydrique un véritable sel normal et, si celui-ci a échappé jusqu'à présent aux chimistes, si je n'ai pu le retirer de sa dissolution, cela tient à ce que, extrêmement instable à la température de 0° même, il se transforme rapidement en acide chloroplatinique.

L'expérience n'étant réalisable qu'à la faveur d'un excès d'acide chlorhydrique, je ne pouvais déterminer le rapport dans lequel l'acide et l'oxyde se sont unis. Mais par analogie avec le sulfate normal $Pt(OH^4), SO^4H^2 + H^2O$, que je ferai connaître plus loin, le chlorhydrate doit avoir une composition répondant à la formule $Pt(OH)^4, 2HCl + Aq$.

La préparation de l'oxyde orthoplatinique $PtO^2, 4H^2O$ pur devient facile dès que l'on a recours au chlorhydrate; par la dilution celui-ci est immédiatement dédoublé et précipite de l'oxyde en grumeaux; sur le dialyseur il se décompose plus lentement et l'oxyde apparaît avec l'aspect caractéristique que j'ai déjà décrit.

L'expérience sur la dissolution de l'hydrate platinique

dans l'acide chlorhydrique dilué et à basse température, va nous permettre de pousser plus loin l'étude des composés chlorés du platine. J'ai fait remarquer que cette expérience devait être menée rapidement si l'on ne voulait pas voir le produit se transformer bientôt en acide chloroplatinique, aussi a-t-il été nécessaire de ne pas attendre que tout l'oxyde se soit dissous. Le résidu, séparé par le filtre, constituant un mélange d'hydrate platinique et d'acide chlorhydrique dilué, prend avec le temps une couleur rouge de plus en plus foncée et devient totalement soluble dans l'eau. L'analyse montre que le platine et le chlore s'y trouvent approximativement dans le rapport 2Pt : 3Cl. La solution aqueuse concentrée présente les propriétés suivantes :

1° Elle est fortement acide;

2° Elle ne précipite pas de chloroplatinate de potassium par l'addition de chlorure de potassium, mais donne par l'addition d'un sel alcalin (chlorure, nitrate, etc.) un précipité gélatineux qu'une plus grande quantité d'eau redissout;

3° Elle est d'abord précipitée par l'acide chlorhydrique concentré, mais le précipité se redissout bientôt; la liqueur ne renferme plus alors que de l'acide chloroplatinique, car tout le platine en peut être précipité à l'état de chloroplatinate de potassium.

Ces réactions présentent une frappante analogie avec celles données par les composés condensés ferriques que M. Béchamp (1) a préparés en faisant dissoudre jusqu'à refus de l'hydrate ferrique dans le chlorure ferrique. Nous aurions donc affaire à des produits de même ordre que ceux de M. Béchamp. Leur formation est d'ailleurs identique dans les deux cas. L'acide chloroplatinique, dû à la décomposition du chlorhydrate normal, a dissous peu à

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LVII, 1859, p. 296.

peu l'hydrate platinique pour former les composés condensés dont nous venons de voir les propriétés caractéristiques. Ces remarques, outre qu'elles nous donnent une première idée sur la nature de tels produits, nous montrent que, pour les préparer d'une façon rationnelle, il suffira de dissoudre le plus possible d'oxyde platinique dans l'acide chloroplatinique. Mais, ainsi que pour les composés ferriques, on n'obtient un composé défini que par la dialyse.

Avant de décrire les recherches qui me sont propres je rappellerai que M. Engel [1] avait déjà employé l'acide chloroplatinique à la dissolution de l'oxyde de platine. Opérant à la température ordinaire, il avait dissous 1^{mol} d'oxyde dans 2^{mol} d'acide chloroplatinique et avait obtenu, par la cristallisation, un hydrate de tétrachlorure de platine auquel il attribua la composition $PtCl^4, 4H^2O$.

$$2\,PtCl^6H^2 + PtO^2, 4H^2O + 6H^2O = 3(PtCl^4, 4H^2O).$$

M. Engel avait d'ailleurs reconnu que son produit ne différait que par la quantité d'eau de cristallisation, du chlorure de Norton $PtCl^4, 5H^2O$ (cristallisé en liqueur nitrique). D'autre part, M. Pigeon [2] avait obtenu, par la cristallisation d'une solution aqueuse de $PtCl^4$, un composé auquel il attribua la composition $PtCl^4, 7H^2O$; effleuri, ce composé devient $PtCl^4, 4H^2O$. J'ai répété l'expérience de M. Engel, j'ai obtenu des cristaux qui, essorés et desséchés à l'air libre à 15° jusqu'à poids constant, renfermaient $8H^2O$. Ces cristaux sont des aiguilles qui s'éteignent suivant leur allongement; leur manque de netteté ne m'a pas permis de les soumettre à une détermination cristallographique. Effleuris sur l'acide sulfurique ils n'ont gardé que $4H^2O$, constituant l'hydrate de M. Engel. Ayant

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. L, 1888, p. 100.
(2) *Ann. de Phys. et de Chim., loc. cit.*

subi un commencement d'efflorescence, ils auraient pu présenter la composition de l'hydrate de M. Pigeon.

Le sel de Norton $PtCl^4, 5H^2O$, recristallisé dans l'eau pure, m'a donné le composé $PtCl^4, 8H^2O$, puis par efflorescence celui de M. Engel $PtCl^4, 4H^2O$.

En résumé le composé de Norton (acide tétrachloroplatinique) présente les hydrates suivants :

$PtCl^4, 8H^2O$....	(séché à l'air).
$PtCl^4, 4H^2O$....	(séché dans le vide sec).
$PtCl^4, 5H^2O$....	cristallisé en liqueur nitrique (préparation de Norton).
$PtCl^4, H^2O$.....	déshydratation des composés précédents à 100° en présence de potasse fondue (M. Pigeon).

Analyse. — Ces composés dissous dans l'eau ont été réduits par le magnésium [1]; dans la liqueur filtrée, séparée du Pt, on a dosé Cl par le nitrate d'argent.

	Calculé.	(a). Trouvé. I.	(a). Trouvé. II.	(b). Trouvé.
Pt.....	40,47	40,39	40,56	40,74
Cl^4....	29,55	29,38	29,34	29,26
$8H^2O$.	29,98	30,23 (p.d.)	30,20 (p.d.)	30,00 (p.d.)
	100,00			

	Perte dans le vide.		Calculé pour $4H^2O$.
(a).....................	14,91	14,80	14,98
(b).....................	15,00		14,98

(a) sel de M. Engel; (b) sel de Norton.

Mais l'oxyde de platine peut être dissous dans l'acide

---

[1] Ce procédé d'analyse très commode a été appliqué par M. Miolatti pour l'analyse de ses combinaisons chlorées du platine (*Z. anorg. Chem.*, t. XXII, 1899, p. 445).

chloroplatinique en quantité beaucoup plus considérable que ne le laisse supposer l'expérience de M. Engel, car je suis arrivé à dissoudre $5PtO^2$ dans $1PtCl^6H^2$.

J'ai employé dans ces recherches, d'une part, l'acide chloroplatinique provenant de la dissolution de la mousse de platine dans l'acide chlorhydrique saturé de chlore [1], d'autre part, l'oxyde orthoplatinique cristallin provenant de la décomposition de l'orthochlorhydrate par l'eau. J'ai ainsi évité l'intervention de composés nitreux ou alcalins; la dissolution de l'oxyde cristallisé est, il est vrai, plus pénible que celle de l'oxyde gélatineux de Frémy, mais cela n'a d'autre inconvénient qu'une durée plus grande de l'opération.

Mode opératoire. — Une solution d'acide chloroplatinique au dixième renfermant 4^g de platine a été maintenue vers 60° dans une fiole à fond plat; on y a projeté par très petites portions à la fois, et au fur et à mesure de la dissolution complète, de l'oxyde de platine préparé peu avant le moment de l'emploi. Le ménagement de la température, le fractionnement assujettissant des additions et même de la préparation de l'oxyde avaient pour but d'éviter la polymérisation de celui-ci et la diminution corrélative de sa solubilité. Avec ces précautions, ce n'est toutefois qu'après un mois de chauffe que la liqueur a refusé de dissoudre une addition nouvelle d'oxyde. Elle était alors parfaitement limpide, de couleur rouge très foncé; sa réaction était fortement acide au tournesol; ni la dilution ni l'ébullition ne la troublaient aucunement. Evaporée dans le vide elle se dessèche sans se prendre en gelée, en écailles d'un rouge presque noir, entièrement solubles dans l'eau. Ces écailles reportées à l'humidité se distendent et sont projetées vivement dans toutes les di-

(1) Procédé recommandé par Dittmar et Mac Arthur (*Transact. of the Royal Soc. of Edinburg*, t. XXXVIII, 2e partie, p. 561).

rections, propriété qui se retrouve du reste assez fréquemment chez les composés chlorés condensés.

Leur analyse m'a toujours donné le rapport Pt : Cl = 1 : 1 (trouvé : 0,98; 1,00; 0,99; 0,95; 1,1), bien que dans leur préparation on ait fait varier la température de 60° à 95° et la dilution. Je ne prétends pas d'ailleurs, malgré la constance de la composition de la liqueur platinique, qu'elle renferme un composé unique et je m'abstiens de toute hypothèse sur la constitution d'un tel composé. Toujours est-il que la liqueur diluée et mise sur le dialyseur laisse passer très rapidement un composé chloré de platine (1) et de l'acide chlorhydrique. Après quelques jours, la membrane ne laisse plus passer de platine; il passe encore de l'acide chlorhydrique, mais en quantité rapidement décroissante, jusqu'au moment où le rapport du Pt au Cl est sur le dialyseur compris entre 1,60 et 1,25 : 1. Dès lors le départ d'acide chlorhydrique devient extrêmement lent et intermittent; il s'arrête pendant plusieurs jours pour reprendre ensuite, comme s'il se formait des produits condensés instables qui, se polymérisant bientôt, abandonnent peu à peu une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique. Ce n'est qu'après six semaines, quelquefois davantage, que le nitrate d'argent cesse de louchir les eaux de dialyse. Le liquide resté sur le dialyseur est devenu rouge très foncé; il est resté acide au tournesol et transparent en lumière transmise, il paraît trouble par réflexion. Il présente donc les propriétés caractéristiques des colloïdes. Parfois il se coagule spontanément et alors une trace d'acide chlorhydrique est expulsée dans le vase extérieur. Les solutions colloïdales du nitrate ferrique condensé présentent aussi cette propriété, mais sans qu'il y ait mise en liberté d'acide nitrique (2). La coagulation

(1) La quantité du platine qui passe est environ le huitième du platine total.

(2) M. Wyrouboff, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXI, 1899, p. 137.

chloroplatinique en quantité beaucoup plus considérable que ne le laisse supposer l'expérience de M. Engel, car je suis arrivé à dissoudre $5 PtO^2$ dans $1 PtCl^6 H^2$.

J'ai employé dans ces recherches, d'une part, l'acide chloroplatinique provenant de la dissolution de la mousse de platine dans l'acide chlorhydrique saturé de chlore ([1]), d'autre part, l'oxyde orthoplatinique cristallin provenant de la décomposition de l'orthochlorhydrate par l'eau. J'ai ainsi évité l'intervention de composés nitreux ou alcalins; la dissolution de l'oxyde cristallisé est, il est vrai, plus pénible que celle de l'oxyde gélatineux de Frémy, mais cela n'a d'autre inconvénient qu'une durée plus grande de l'opération.

Mode opératoire. — Une solution d'acide chloroplatinique au dixième renfermant 4^g de platine a été maintenue vers 60° dans une fiole à fond plat; on y a projeté par très petites portions à la fois, et au fur et à mesure de la dissolution complète, de l'oxyde de platine préparé peu avant le moment de l'emploi. Le ménagement de la température, le fractionnement assujettissant des additions et même de la préparation de l'oxyde avaient pour but d'éviter la polymérisation de celui-ci et la diminution corrélative de sa solubilité. Avec ces précautions, ce n'est toutefois qu'après un mois de chauffe que la liqueur a refusé de dissoudre une addition nouvelle d'oxyde. Elle était alors parfaitement limpide, de couleur rouge très foncé; sa réaction était fortement acide au tournesol; ni la dilution ni l'ébullition ne la troublaient aucunement. Evaporée dans le vide elle se dessèche sans se prendre en gelée, en écailles d'un rouge presque noir, entièrement solubles dans l'eau. Ces écailles reportées à l'humidité se distendent et sont projetées vivement dans toutes les di-

([1]) Procédé recommandé par Dittmar et Mac Arthur (*Transact. of the Royal Soc. of Edinburg*, t. XXXVIII, 2e partie, p. 561).

rections, propriété qui se retrouve du reste assez fréquemment chez les composés chlorés condensés.

Leur analyse m'a toujours donné le rapport Pt : Cl = 1 : 1 (trouvé : 0,98; 1,00; 0,99; 0,95; 1,1), bien que dans leur préparation on ait fait varier la température de 60° à 95° et la dilution. Je ne prétends pas d'ailleurs, malgré la constance de la composition de la liqueur platinique, qu'elle renferme un composé unique et je m'abstiens de toute hypothèse sur la constitution d'un tel composé. Toujours est-il que la liqueur diluée et mise sur le dialyseur laisse passer très rapidement un composé chloré de platine ([1]) et de l'acide chlorhydrique. Après quelques jours, la membrane ne laisse plus passer de platine; il passe encore de l'acide chlorhydrique, mais en quantité rapidement décroissante, jusqu'au moment où le rapport du Pt au Cl est sur le dialyseur compris entre 1,60 et 1,25 : 1. Dès lors le départ d'acide chlorhydrique devient extrêmement lent et intermittent; il s'arrête pendant plusieurs jours pour reprendre ensuite, comme s'il se formait des produits condensés instables qui, se polymérisant bientôt, abandonnent peu à peu une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique. Ce n'est qu'après six semaines, quelquefois davantage, que le nitrate d'argent cesse de louchir les eaux de dialyse. Le liquide resté sur le dialyseur est devenu rouge très foncé; il est resté acide au tournesol et transparent en lumière transmise, il paraît trouble par réflexion. Il présente donc les propriétés caractéristiques des colloïdes. Parfois il se coagule spontanément et alors une trace d'acide chlorhydrique est expulsée dans le vase extérieur. Les solutions colloïdales du nitrate ferrique condensé présentent aussi cette propriété, mais sans qu'il y ait mise en liberté d'acide nitrique ([2]). La coagulation

---

([1]) La quantité du platine qui passe est environ le huitième du platine total.

([2]) M. Wyrouboff, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXI, 1899, p. 137.

chloroplatinique en quantité beaucoup plus considérable que ne le laisse supposer l'expérience de M. Engel, car je suis arrivé à dissoudre $5PtO^2$ dans $1PtCl^6H^2$.

J'ai employé dans ces recherches, d'une part, l'acide chloroplatinique provenant de la dissolution de la mousse de platine dans l'acide chlorhydrique saturé de chlore [1], d'autre part, l'oxyde orthoplatinique cristallin provenant de la décomposition de l'orthochlorhydrate par l'eau. J'ai ainsi évité l'intervention de composés nitreux ou alcalins; la dissolution de l'oxyde cristallisé est, il est vrai, plus pénible que celle de l'oxyde gélatineux de Frémy, mais cela n'a d'autre inconvénient qu'une durée plus grande de l'opération.

Mode opératoire. — Une solution d'acide chloroplatinique au dixième renfermant 4^g de platine a été maintenue vers 60° dans une fiole à fond plat; on y a projeté par très petites portions à la fois, et au fur et à mesure de la dissolution complète, de l'oxyde de platine préparé peu avant le moment de l'emploi. Le ménagement de la température, le fractionnement assujettissant des additions et même de la préparation de l'oxyde avaient pour but d'éviter la polymérisation de celui-ci et la diminution corrélative de sa solubilité. Avec ces précautions, ce n'est toutefois qu'après un mois de chauffe que la liqueur a refusé de dissoudre une addition nouvelle d'oxyde. Elle était alors parfaitement limpide, de couleur rouge très foncé; sa réaction était fortement acide au tournesol; ni la dilution ni l'ébullition ne la troublaient aucunement. Evaporée dans le vide elle se dessèche sans se prendre en gelée, en écailles d'un rouge presque noir, entièrement solubles dans l'eau. Ces écailles reportées à l'humidité se distendent et sont projetées vivement dans toutes les di-

(1) Procédé recommandé par Dittmar et Mac Arthur (*Transact. of the Royal Soc. of Edinburg*, t. XXXVIII, 2e partie, p. 561).

rections, propriété qui se retrouve du reste assez fréquemment chez les composés chlorés condensés.

Leur analyse m'a toujours donné le rapport Pt : Cl = 1 : 1 (trouvé : 0,98; 1,00; 0,99; 0,95; 1,1), bien que dans leur préparation on ait fait varier la température de 60° à 95° et la dilution. Je ne prétends pas d'ailleurs, malgré la constance de la composition de la liqueur platinique, qu'elle renferme un composé unique et je m'abstiens de toute hypothèse sur la constitution d'un tel composé. Toujours est-il que la liqueur diluée et mise sur le dialyseur laisse passer très rapidement un composé chloré de platine (¹) et de l'acide chlorhydrique. Après quelques jours, la membrane ne laisse plus passer de platine; il passe encore de l'acide chlorhydrique, mais en quantité rapidement décroissante, jusqu'au moment où le rapport du Pt au Cl est sur le dialyseur compris entre 1,60 et 1,25 : 1. Dès lors le départ d'acide chlorhydrique devient extrêmement lent et intermittent; il s'arrête pendant plusieurs jours pour reprendre ensuite, comme s'il se formait des produits condensés instables qui, se polymérisant bientôt, abandonnent peu à peu une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique. Ce n'est qu'après six semaines, quelquefois davantage, que le nitrate d'argent cesse de louchir les eaux de dialyse. Le liquide resté sur le dialyseur est devenu rouge très foncé; il est resté acide au tournesol et transparent en lumière transmise, il paraît trouble par réflexion. Il présente donc les propriétés caractéristiques des colloïdes. Parfois il se coagule spontanément et alors une trace d'acide chlorhydrique est expulsée dans le vase extérieur. Les solutions colloïdales du nitrate ferrique condensé présentent aussi cette propriété, mais sans qu'il y ait mise en liberté d'acide nitrique (²). La coagulation

(¹) La quantité du platine qui passe est environ le huitième du platine total.

(²) M. Wyrouboff, *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. XXI, 1899, p. 137.

chloroplatinique en quantité beaucoup plus considérable que ne le laisse supposer l'expérience de M. Engel, car je suis arrivé à dissoudre $5 PtO^2$ dans $1 PtCl^6 H^2$.

J'ai employé dans ces recherches, d'une part, l'acide chloroplatinique provenant de la dissolution de la mousse de platine dans l'acide chlorhydrique saturé de chlore ([1]), d'autre part, l'oxyde orthoplatinique cristallin provenant de la décomposition de l'orthochlorhydrate par l'eau. J'ai ainsi évité l'intervention de composés nitreux ou alcalins; la dissolution de l'oxyde cristallisé est, il est vrai, plus pénible que celle de l'oxyde gélatineux de Frémy, mais cela n'a d'autre inconvénient qu'une durée plus grande de l'opération.

Mode opératoire. — Une solution d'acide chloroplatinique au dixième renfermant 4^g de platine a été maintenue vers 60° dans une fiole à fond plat; on y a projeté par très petites portions à la fois, et au fur et à mesure de la dissolution complète, de l'oxyde de platine préparé peu avant le moment de l'emploi. Le ménagement de la température, le fractionnement assujettissant des additions et même de la préparation de l'oxyde avaient pour but d'éviter la polymérisation de celui-ci et la diminution corrélative de sa solubilité. Avec ces précautions, ce n'est toutefois qu'après un mois de chauffe que la liqueur a refusé de dissoudre une addition nouvelle d'oxyde. Elle était alors parfaitement limpide, de couleur rouge très foncé; sa réaction était fortement acide au tournesol; ni la dilution ni l'ébullition ne la troublaient aucunement. Evaporée dans le vide elle se dessèche sans se prendre en gelée, en écailles d'un rouge presque noir, entièrement solubles dans l'eau. Ces écailles reportées à l'humidité se distendent et sont projetées vivement dans toutes les di-

([1]) Procédé recommandé par Dittmar et Mac Arthur (*Transact. of the Royal Soc. of Edinburg*, t. XXXVIII, 2e partie, p. 561).

rections, propriété qui se retrouve du reste assez fréquemment chez les composés chlorés condensés.

Leur analyse m'a toujours donné le rapport Pt : Cl = 1 : 1 (trouvé : 0,98; 1,00; 0,99; 0,95; 1,1), bien que dans leur préparation on ait fait varier la température de 60° à 95° et la dilution. Je ne prétends pas d'ailleurs, malgré la constance de la composition de la liqueur platinique, qu'elle renferme un composé unique et je m'abstiens de toute hypothèse sur la constitution d'un tel composé. Toujours est-il que la liqueur diluée et mise sur le dialyseur laisse passer très rapidement un composé chloré de platine ([1]) et de l'acide chlorhydrique. Après quelques jours, la membrane ne laisse plus passer de platine; il passe encore de l'acide chlorhydrique, mais en quantité rapidement décroissante, jusqu'au moment où le rapport du Pt au Cl est sur le dialyseur compris entre 1,60 et 1,25 : 1. Dès lors le départ d'acide chlorhydrique devient extrêmement lent et intermittent; il s'arrête pendant plusieurs jours pour reprendre ensuite, comme s'il se formait des produits condensés instables qui, se polymérisant bientôt, abandonnent peu à peu une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique. Ce n'est qu'après six semaines, quelquefois davantage, que le nitrate d'argent cesse de louchir les eaux de dialyse. Le liquide resté sur le dialyseur est devenu rouge très foncé; il est resté acide au tournesol et transparent en lumière transmise, il paraît trouble par réflexion. Il présente donc les propriétés caractéristiques des colloïdes. Parfois il se coagule spontanément et alors une trace d'acide chlorhydrique est expulsée dans le vase extérieur. Les solutions colloïdales du nitrate ferrique condensé présentent aussi cette propriété, mais sans qu'il y ait mise en liberté d'acide nitrique ([2]). La coagulation

---

([1]) La quantité du platine qui passe est environ le huitième du platine total.

([2]) M. Wyrouboff, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXI, 1899, p. 137.

chloroplatinique en quantité beaucoup plus considérable que ne le laisse supposer l'expérience de M. Engel, car je suis arrivé à dissoudre $5 PtO^2$ dans $1 PtCl^6 H^2$.

J'ai employé dans ces recherches, d'une part, l'acide chloroplatinique provenant de la dissolution de la mousse de platine dans l'acide chlorhydrique saturé de chlore ([1]), d'autre part, l'oxyde orthoplatinique cristallin provenant de la décomposition de l'orthochlorhydrate par l'eau. J'ai ainsi évité l'intervention de composés nitreux ou alcalins; la dissolution de l'oxyde cristallisé est, il est vrai, plus pénible que celle de l'oxyde gélatineux de Frémy, mais cela n'a d'autre inconvénient qu'une durée plus grande de l'opération.

Mode opératoire. — Une solution d'acide chloroplatinique au dixième renfermant 4^g de platine a été maintenue vers 60° dans une fiole à fond plat; on y a projeté par très petites portions à la fois, et au fur et à mesure de la dissolution complète, de l'oxyde de platine préparé peu avant le moment de l'emploi. Le ménagement de la température, le fractionnement assujettissant des additions et même de la préparation de l'oxyde avaient pour but d'éviter la polymérisation de celui-ci et la diminution corrélative de sa solubilité. Avec ces précautions, ce n'est toutefois qu'après un mois de chauffe que la liqueur a refusé de dissoudre une addition nouvelle d'oxyde. Elle était alors parfaitement limpide, de couleur rouge très foncé; sa réaction était fortement acide au tournesol; ni la dilution ni l'ébullition ne la troublaient aucunement. Evaporée dans le vide elle se dessèche sans se prendre en gelée, en écailles d'un rouge presque noir, entièrement solubles dans l'eau. Ces écailles reportées à l'humidité se distendent et sont projetées vivement dans toutes les di-

---

([1]) Procédé recommandé par Dittmar et Mac Arthur (*Transact. of the Royal Soc. of Edinburg*, t. XXXVIII, 2e partie, p. 561).

rections, propriété qui se retrouve du reste assez fréquemment chez les composés chlorés condensés.

Leur analyse m'a toujours donné le rapport Pt : Cl = 1 : 1 (trouvé : 0,98; 1,00; 0,99; 0,95; 1,1), bien que dans leur préparation on ait fait varier la température de 60° à 95° et la dilution. Je ne prétends pas d'ailleurs, malgré la constance de la composition de la liqueur platinique, qu'elle renferme un composé unique et je m'abstiens de toute hypothèse sur la constitution d'un tel composé. Toujours est-il que la liqueur diluée et mise sur le dialyseur laisse passer très rapidement un composé chloré de platine [1] et de l'acide chlorhydrique. Après quelques jours, la membrane ne laisse plus passer de platine; il passe encore de l'acide chlorhydrique, mais en quantité rapidement décroissante, jusqu'au moment où le rapport du Pt au Cl est sur le dialyseur compris entre 1,60 et 1,25 : 1. Dès lors le départ d'acide chlorhydrique devient extrêmement lent et intermittent; il s'arrête pendant plusieurs jours pour reprendre ensuite, comme s'il se formait des produits condensés instables qui, se polymérisant bientôt, abandonnent peu à peu une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique. Ce n'est qu'après six semaines, quelquefois davantage, que le nitrate d'argent cesse de louchir les eaux de dialyse. Le liquide resté sur le dialyseur est devenu rouge très foncé; il est resté acide au tournesol et transparent en lumière transmise, il paraît trouble par réflexion. Il présente donc les propriétés caractéristiques des colloïdes. Parfois il se coagule spontanément et alors une trace d'acide chlorhydrique est expulsée dans le vase extérieur. Les solutions colloïdales du nitrate ferrique condensé présentent aussi cette propriété, mais sans qu'il y ait mise en liberté d'acide nitrique [2]. La coagulation

[1] La quantité du platine qui passe est environ le huitième du platine total.

[2] M. Wyrouboff, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXI, 1899, p. 137.

de la liqueur dialysée se produit immanquablement sous l'action d'une faible élévation de température ou par l'addition d'une petite quantité de sulfate ou de chlorure alcalins.

Le produit de la coagulation, après dessiccation à 100°, a pour composition

$$(PtO^2)^5, 2HCl, 9H^2O.$$

Analyse. — La matière séchée à 100°-105° a été réduite dans un courant d'hydrogène. On a recueilli l'acide chlorhydrique formé dans une solution de nitrate d'argent.

	Calculé.	Trouvé.	
5 { Pt......	71,12	70,95	71,80
5 { O^2......	11,70	11,65 (calc.)	11,81 (calc.)
2HCl.......	5,32	5,31	5,24
$9H^2O$.......	11,86	12,09 (par diff.)	11,15 (par diff.)
	100,00		

C'est le lieu de rappeler que j'ai trouvé pour la composition du métaplatinate de sodium :

$$(PtO^2)^5, 2(NaOH), 8H^2O$$

et que M. Engel ([1]) a trouvé pour la composition du chlorure de métastannyle $(SnO^2)^5, 2HCl, 3H^2O$.

Ce polymère du chlorhydrate d'oxyde de platine est une substance rouge brun, très dense, complètement insoluble dans l'eau froide qui ne paraît pas lui enlever de chlore après plusieurs jours de contact. L'acide chlorhydrique le dissout lentement en le transformant en acide chloroplatinique, qui n'est pas exempt d'une trace d'acide chloroplatineux. La production de ce dernier, due vraisemblablement à l'action réductrice du parchemin, est manifestée par l'analyse au permanganate.

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXIV, 1897, p. 765.

Mais, si l'eau froide est sans action sur le métachlorhydrate, l'eau bouillante lui enlève de l'acide chlorhydrique. L'action est très lente à la vérité : dans un appareil à épuisement il ne nous a pas fallu moins de 15 jours pour en voir le terme qui est la transformation complète du sel acide en un acide métaplatinique.

$$(PtO^2)^5, 5H^2O.$$

Analyse. — La matière séchée à 100°-105° a été également réduite dans l'hydrogène. — On n'a pas trouvé de chlore.

	Calculé.	Trouvé.
Pt...........	79,55	79,15
O^2...........	13,08	13,05 (calc.)
H^2O..........	7,37	7,80 (p. d.)
	100,00	

C'est un hydrate plus condensé lui-même que le produit de dialyse et correspondant exactement par son degré de polymérisation à l'acide métastannique :

$$(SnO^2)^5, 5H^2O.$$

Les produits obtenus par l'action des dissolutions alcalines à chaud retiennent énergiquement un peu de chlore et d'alcali.

Il eût été évidemment intéressant de repasser de l'acide métaplatinique aux métaplatinates, mais telle est la résistance de cet acide à l'action des alcalis que la dissolution ne peut s'accomplir sans s'accompagner d'une dépolymérisation.

Le métachlorhydrate desséché peut être porté à des températures croissantes jusqu'à 180° sans perdre d'acide chlorhydrique. Vers 220°, il commence à se décomposer avec dégagement de *chlore* et production d'une notable proportion de chlorure platineux. Les corps de M. Béchamp sont bien plus résistants : comme l'a reconnu M. Wyrouboff, le composé de Béchamp le plus

condensé, desséché et devenu dès lors insoluble, perd de l'acide chlorhydrique à 200° et se transforme en un produit soluble, qui jouit des propriétés des corps de Péan de Saint Gilles (¹); en outre, l'ammoniaque sépare des composés de Béchamp et de Péan de Saint Gilles deux oxydes ferriques bien différents l'un de l'autre par leur aspect et leurs propriétés.

La réaction la plus intéressante de la dissolution de l'oxyde platinique dans l'acide chloroplatinique est certainement celle qui donne naissance au métachlorhydrate. Cependant les propriétés de cette dissolution doivent nous arrêter encore un instant. Comme les dissolutions ferriques de Béchamp, la solution platinique donne immédiatement, par l'addition de sels alcalins, un précipité soluble dans l'eau pure; à la différence des solutions de Béchamp, elle ne précipite pas à froid, mais seulement à la température d'ébullition par les acides sulfurique et nitrique.

Je n'ai pu, du moins dans les conditions où je me suis placé, dissoudre plus de 5^{mol} d'oxyde de platine dans 1^{mol} de chlorure, tandis qu'Ordway a montré que l'on arrivait à dissoudre $18(Fe^2O^3)$ dans $1(Fe^2Cl^6)$.

Par la dialyse, la solution platinique laisse passer du platine, la solution ferrique ne laisse point passer de fer et l'*oxyde de fer soluble de Graham* est un chlorure bien plus condensé que le métachlorhydrate de platine, car sa composition répond à la formule $(Fe^2O^3)^{64}4HCl$, d'après M. Wyrouboff [2], ou même à $(Fe^2O^3)^{100}4HCl$ si la dialyse a été prolongée pendant 10 mois (M. Nicolardot) [3]. C'est là le terme supérieur d'une série de polymères $(Fe^2O^3)^m nHCl$ qui se succèdent sur le dialyseur.

(¹) Les corps de Péan de Saint Gilles s'obtiennent en précipitant par HCl une solution d'acétate ferrique polymérisé par la chaleur (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLVI, 1856, p. 47).

(²) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXI, 1899, p. 136.

(³) *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 310.

L'action du nitrate d'argent sur la dissolution de $5\,PtO^2$ dans $PtCl^6H^2$ conduit indirectement de manière intéressante à la production des polymères du chlorhydrate de platine : la totalité du platine est précipitée sous la forme d'un composé qui a pour formule :

$$(PtO^2)^4, 3HCl, AgCl, 4H^2O;$$

l'eau chaude en sépare du chlorure d'argent et dissout un composé du platine moins riche en chlore que le produit originaire. La dissolution est encore précipitable par le nitrate d'argent et le précipité encore décomposé par l'eau chaude, qui dissout un composé du platine moins riche en chlore que les précédents, de telle sorte que l'action successive et répétée du nitrate d'argent et de l'eau donne naissance à une série de polymères de plus en plus condensés.

Pour être exact, je dois ajouter que le chlorure d'argent séparé dans les réactions précédentes renferme toujours 1 à 2 pour 100 de platine, qu'il n'est point caillebotté, mais pulvérulent, et n'est pas réduit par la lumière.

Analyse du composé argentique. — Ce produit, essoré sur plaque poreuse, a été analysé comme le métachlorhydrate. Le platine et l'argent ont été séparés par le bisulfate de potassium.

	Calculé.	Trouvé.
4 { Pt..........	63,36	63,58
4 { O^2..........	10,42	10,45 (calc.)
Ag.............	8,78	9,14
4Cl............	11,57	11,76
$4H^2O$..........	5,87	5,07 (p. diff.)
	100,00	

Enfin il est encore possible d'obtenir des produits polymérisés chlorés de platine par l'action de la soude sur l'acide chloroplatinique. La soude ajoutée à cet acide forme d'abord du chloroplatinate de sodium ; si, à la solution étendue de ce sel, maintenue à 100°, on verse goutte à goutte une solution de soude, on observe que la liqueur, qui devient alcaline après chaque addition d'alcali, ne

tarde pas à donner une réaction fortement acide, en même temps qu'il y a formation de produits de plus en plus polymérisés avec élimination d'acide chlorhydrique; on peut, par suite, ajouter environ 5^{mol} (NaOH) dans 1^{mol} $PtCl^6H^2$ sans que la liqueur cesse d'être acide. Soumise à la dialyse, elle abandonne une grande quantité de chlorure de sodium et le produit qui reste sur le dialyseur est un composé condensé renfermant du platine, du chlore et de la soude en proportions très variables avec chaque préparation.

La facile formation de composés polymérisés chlorés du platine laisserait supposer qu'on peut les obtenir directement par la dialyse de l'acide chloroplatinique; or j'ai constaté que cet acide, très stable en solution même à 100°, passe entièrement à travers le dialyseur.

CHAPITRE III.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'HYDRATE PLATINIQUE.

1. Acides platisulfuriques.

Le composé auquel Berzélius (¹) a donné le nom de *sulfate platinique* est un produit incristallisable, gommeux; il se combine aux alcalis, et la baryte n'en peut précipiter entièrement l'acide sulfurique. D'après Prost (²) l'eau le transforme en produits de plus en plus condensés

$$(PtO^2)^n SO^4H^2,$$

c'est-à-dire qu'elle lui enlève progressivement de l'acide sulfurique, mais sans jamais parvenir à enlever la totalité. Les composés sulfuriques d'acide titanique présentent, comme je l'ai montré (³), des propriétés analogues; mais,

---

(¹) *Traité de Chimie,* 5ᵉ éd. franç., t. IV, 1847, p. 334.
(²) *Bull. Soc. chim.,* nouv. série, t. XLVI, 1886, p. 156.
(³) *Bull. Soc. chim.,* 3ᵉ série, t. XXI, 1899, p. 262.

alors que le sulfate platinique semble ne donner que des produits de composition très variable, dans ces mêmes conditions on obtient avec l'acide titanique des composés bien définis et cristallisés.

Berzélius ne dit pas à quelle température il prépare son sulfate ; il lui assigne comme composition $PtO^2, 2SO^3$, tandis que celui obtenu par Davy [1] a pour formule PtO^2, SO^3. Ces composés étant anhydres ont dû être préparés à une température assez élevée ; or, déjà vers 120°, comme je le montrerai plus loin, le sulfate platinique subit un commencement de réduction. Les sulfates de Berzélius et de Davy ne peuvent donc avoir les compositions qu'ils leur ont données.

Quant aux sulfates obtenus à une température suffisamment basse, pour qu'il n'y ait pas réduction, c'est-à-dire en dessous de 120°, j'ai observé que leurs propriétés varient avec la température à laquelle ils ont été chauffés, ainsi qu'avec la quantité plus ou moins grande d'acide qu'ils renferment. La polymérisation du sulfate préparé à la température ordinaire se fait immédiatement au contact de l'eau ; elle se fait au contraire d'autant plus lentement que la chauffe a été plus forte ou plus prolongée. En outre les produits de condensation sont d'une nuance rouge d'autant plus foncée que le produit initial est plus riche en acide.

Il est fort possible que l'acide sulfurique, agissant plus ou moins profondément sur l'hydrate platinique, puisse donner lieu à plusieurs composés complexes, définis :

$$Pt(OH)^4(SO^4)H^2;\ Pt(OH)^2(SO^4)^2H^2;\ Pt(SO^4)^3H^2,$$

formant une série parallèle à celle des acides chloroplatiniques $PtCl^n(OH)^{6-n}H^2$.

Ces considérations m'autorisent à donner à ces composés le nom d'*acides platisulfuriques* et à réserver le

---

[1] GMELIN KRAUT, t. III, p. 1077.

nom de *sulfate platinique* à la combinaison normale de l'hydrate platinique avec l'acide sulfurique que je vais décrire.

2. Sulfate platinique normal.

J'ai fait connaître les conditions dans lesquelles on peut obtenir une combinaison normale de l'hydrate platinique avec l'acide chlorhydrique. Dans des conditions semblables on peut préparer un sulfate platinique normal : on projette par parties l'oxyde platinique de Frémy dans de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et maintenu à 0°. La dissolution se fait lentement, la liqueur prend une couleur jaune orangé et il vient un moment où l'on voit se déposer un précipité lourd, formé d'aiguilles microscopiques.

Une addition d'acide sulfurique concentré et froid provoque alors une précipitation plus abondante. On décante la liqueur quand le précipité ne paraît plus augmenter et l'on essore celui-ci sur des plaques poreuses.

Les cristaux présentent la composition suivante :

$$PtO^2, SO^3, 4H^2O.$$

Cette formule renfermant une seule molécule d'un acide bivalent, nous montre que l'hydrate platinique n'a que deux hydroxyles susceptibles de se combiner avec les acides pour former des sels *normaux*.

Analyse. — La matière dissoute dans une petite quantité d'HCl dilué a été réduite par le magnésium.

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
Pt.......	51,39	51,56	51,00
O^2......	8,46	8,48 (calc.)	8,36 (calc.)
SO^3.....	21,13	20,99	21,89
$4H^2O$...	19,02	18,97 (p. d.)	18,75 (p. d.)
	100,00		

Traités par l'eau, les cristaux de sulfate platinique ne se

dissolvent pas, mais sont immédiatement décomposés en acide libre et hydrate platinique retenant toutefois une petite quantité d'acide sulfurique (2 pour 100), moins pur par conséquent que l'oxyde préparé à l'aide du chlorhydrate.

Les cristaux laissés en contact de la liqueur sulfurique dans laquelle ils se sont produits, disparaissent bientôt : la liqueur passe du jaune orangé au rouge et arrive à ne plus renfermer que de l'acide platisulfurique. Cet acide se polymérise rapidement dans la liqueur, et c'est un produit de la condensation qui souille l'oxyde séparé du sulfate platinique.

A 100°, le sulfate platinique perd $3H^2O$ (trouvé : 14.27, calculé : 14,95). Il se trouve en même temps profondément modifié. L'acide sulfurique se combine plus intimement à l'hydrate platinique, avec élimination d'eau. Il y a formation du composé $PtO^2(SO^4)H^2$, soluble dans l'eau et très facilement polymérisable; ce composé serait un dérivé de l'acide platimonosulfurique $Pt(OH)^4(SO^4)H^2$.

Le sulfate platinique normal peut être représenté par la formule de constitution : $Pt(OH)^4, SO^4H^2 + H^2O$.

Par analogie, nous admettrons pour celle du chlorhydrate normal $Pt(OH)^4, 2HCl + Aq$.

Ces formules, jointes à celle du platinate normal $Pt(OH)^4, 2(KOH)$, nous conduisent à représenter l'hydrate platinique par la formule de constitution $Pt(OH)^2(OH)^2$ renfermant deux hydroxyles acides et deux hydroxyles basiques.

A cet égard l'hydrate platinique peut être rapproché de l'hydrate de sesquioxyde de chrome des composés *verts* dont les hydroxyles sont en partie acides et en partie basiques, de sorte que le sulfate vert normal a pour formule $Cr^2(OH)^2(OH)^4 2SO^4H^2$ (1).

(1) M. WYROUBOFF, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, 1902, p. 666.

CHAPITRE IV.

COMBINAISONS DU SESQUIOXYDE DE PLATINE.

Acide sesquioxyplatisulfurique

$Pt^2O^3, 3SO^3, SO^4H^2 + 11,5H^2O$.

Berzélius ([1]) avait obtenu le composé qu'il appela *sulfate platinique* $PtO^2, 2SO^3$, en chauffant fortement, avec un excès d'acide sulfurique : soit le sulfure de platine oxydé par l'acide nitrique fumant, soit l'oxyde de platine précipité. Que l'on parte du sulfure ou de l'oxyde, j'ai pu observer qu'il se formait dans la masse, après quelque temps, une petite quantité de cristaux. Je les ai séparés pour les faire recristalliser dans l'eau. J'ai constaté alors que le rendement était très faible, que la plus grande partie des cristaux restait dans l'eau mère et ne donnait plus par l'évaporation qu'une substance brune, incristallisable. La transformation est même à peu près complète si l'on opère à chaud.

Les cristaux sont donc décomposés par l'eau.

A l'analyse, j'ai trouvé qu'ils renfermaient 1^{mol} de platine et 2^{mol} d'acide sulfurique et je les aurais tenus pour sulfate platinique si je n'avais pas été averti par quelques réactions : notamment, dissous dans l'acide chlorhydrique qu'ils colorent en rouge orangé, ils précipitent du chloroplatinate de potassium par l'addition de KCl, et la liqueur mère de couleur rose laisse par évaporation des aiguilles roses, quadratiques, de chloroplatinite de potassium. La présence simultanée du chloroplatinate et du chloroplatinite dans cette réaction me prouvait que, dans le composé primitif, tout le platine n'était pas à l'état de bioxyde; et l'analyse faite, par le procédé que j'indiquerai plus loin, me montra que les cristaux renfermaient 2 Pt pour 3 O.

([1]) Berzélius, *loc. cit.*

La réduction de l'oxyde platinique dans cette expérience est due en partie à l'action de la température : elle s'effectue dès que celle-ci atteint 110°. Elle est plus notable si l'on chauffe, en présence d'acide sulfurique, le sulfure de platine oxydé par l'acide nitrique fumant. Elle est en tout cas inévitable, et l'on doit admettre que le produit de Berzélius renferme toujours un composé de réduction.

Nous allons voir bientôt, en étudiant les propriétés de ce composé, que nous ne sommes pas en présence d'un simple sel de sesquioxyde de platine, mais bien d'un acide complexe, auquel je propose de donner le nom d'*acide sesquioxyplatisulfurique*.

Préparation de l'acide sesquioxyplatisulfurique. — Les conditions dans lequelles j'ai observé la production du composé sulfurique du sesquioxyde de platine ne sont pas celles qui peuvent convenir pour le préparer régulièrement et en notable quantité : l'action de la chaleur sur le composé platinique est trop lente à 110° et donne du platine métallique à une température supérieure; celle de l'acide nitrique sur le sulfure fournit un produit difficile à purifier (1). La méthode par l'acide oxalique, à laquelle je me suis arrêté, présente au contraire de grands avantages : le réducteur est pur, et il n'apporte, une fois la réaction terminée, aucune matière étrangère. Cette réaction a lieu conformément à l'équation :

$$PtO^2 + C^2O^4H^2 = Pt^2O^3 + 2CO^2 + H^2O.$$

On commence par préparer de l'hydrate platinique en précipitant le platinate de potassium par l'acide sulfurique étendu; on le purifie en le redissolvant dans le même acide et portant à 100° la dissolution fortement diluée. Il se

(1) Il peut se former en effet des composés nitrés du platine qu'on a beaucoup de peine à détruire.

précipite ainsi un sulfate très polymérisé qui ne renferme plus qu'une petite quantité d'alcali; on y dose le platine par calcination. Le sulfate analysé est dissous vers 80°, au bain-marie, dans un poids d'acide sulfurique tel qu'il y ait 3^{mol} d'acide pour 1^{mol} de platine, et l'on ajoute ensuite goutte à goutte une solution saturée à chaud de l'acide oxalique nécessaire à la réduction. Pratiquement, on en met environ 10 pour 100 en moins; l'action de la chaleur dans la seconde partie de la préparation suffit pour achever la réduction. Il faut avoir soin d'éviter la dilution de la liqueur qui amènerait la formation d'une trop grande quantité de sulfate gommeux. La réaction est très vive et l'opération doit se faire dans une capsule recouverte d'un entonnoir, que l'on retire d'ailleurs fréquemment pour agiter avec une baguette. La liqueur, rouge avant l'addition d'acide oxalique, passe peu à peu au brun et quelques cristaux d'acide sesquioxyplatisulfurique ne tardent pas à se séparer. Mais la plus grande partie de ce composé se trouve sous forme gommeuse et il est nécessaire pour l'amener à la forme cristallisable de le maintenir à une température de 140° pendant fort longtemps : 8 à 10 jours si l'on opère sur 50^{g} de matière. Il convient donc de faire passer celle-ci, dès que la réduction est terminée, dans un vase large et plat que l'on abandonne à l'étuve. Pendant cette longue chauffe, de l'acide sulfurique s'évapore, la nuance de la matière devient plus rouge, des cristaux se séparent peu à peu et parfois aussi une petite quantité de platine métallique. Quand l'évaporation a ramené la masse à l'état solide au point qu'elle s'égrène sous la spatule, on la laisse refroidir et on la projette lentement par fractions dans de l'eau maintenue à 0°; toute élévation de température ferait passer à l'état gommeux une proportion plus ou moins forte du composé cristallisable.

La solution placée dans le vide donne l'acide sesquiplatisulfurique cristallisé; une évaporation conduite rapide-

ment et à basse température fournit le meilleur rendement (¹).

Propriétés de l'acide sesquioxyplatisulfurique. — L'acide sesquioxyplatisulfurique cristallise avec 11^{mol},5 d'eau. Sa composition répond à la formule :

$$Pt^2O^3, 3SO^3, SO^4H^2 + 11,5H^2O.$$

Il se présente sous forme de prismes tricliniques qui ont exactement la couleur du bichromate de potassium et atteignent plusieurs centimètres de longueur. C'est certainement un des plus beaux composés du platine. La détermination des cristaux est cependant délicate à cause de la courbure de leurs faces.

Description cristallographique. — Ces cristaux appartiennent au système triclinique. On observe les faces $h^1(100)$, $g^1(010)$, $p(001)$, $t(110)$, $m(1\bar{1}0)$, $f^{\frac{1}{2}}(110)$ et $b^{\frac{1}{2}}(11\bar{1})$. Clivage parfait g^1.

$$\alpha = 88°55', \quad \beta = 90°29', \quad \gamma = 101°53'.$$

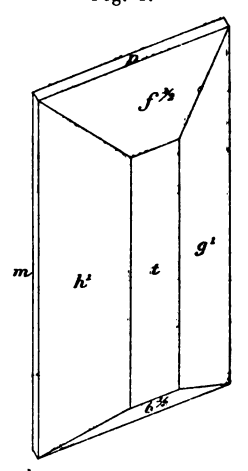
Le rapport des axes est $a:b:c = 1,6236:1:0,5492$.

	Angles des normales. Observés.	Calculés.
	° ′	
g^1t (010)(110).....	*32.28	»
g^1m (0$\bar{1}$0)(1$\bar{1}$0).....	*31.54	»
tp (110)(001).....	*83.26	»
$tf^{\frac{1}{2}}$ (110)(111).....	*53. 6	»
$mf^{\frac{1}{2}}$ (1$\bar{1}$0)(111).....	*97.48	»
pg^1 (001)(010).....	»	89°40′

(¹) Il est arrivé fréquemment d'obtenir, mais toujours en trop faible quantité pour qu'il eût été possible de les séparer à l'état de pureté, quelques cristaux de couleur très foncée, dans lesquels une analyse que je ne puis malheureusement garantir m'a montré le rapport entre le platine et l'acide sulfurique être 1:1, le platine et l'oxygène dans un rapport voisin de 3 à 4.

	Angles des normales.	
	Observés.	Calculés.
ph^1 (001)(100).....	»	78°. 8′
h^1g^1(100)(010).....	90.40	91. 0
$g^1f^{\frac{1}{2}}$(010)(111).....	64.40	64.21
$b^{\frac{1}{2}}g^1$(11$\bar{1}$)(010).....	62.20	61.57
$b^{\frac{1}{2}}p$ ($\bar{1}\bar{1}$1)(001).....	33.20	34. 2

Fig. 1.



Ces cristaux s'effleurissent dans l'air sec en perdant très rapidement $3,5H^2O$. La dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique leur enlève encore, mais plus lentement, $4H^2O$. Ils deviennent opaques et prennent une couleur jaune pâle. Dès lors, ils ne changent plus de poids, même si on les chauffe à 110°; ils renferment encore $5H^2O$. Vers 150°, ils subissent un commencement de décomposition, perdent de l'acide sulfurique et se réduisent en partie.

Le sel déshydraté, $Pt^2O^3, 3SO^3, SO^4H^2 + 4H^2O$, de couleur jaune pâle se conserve très longtemps sans altération. Il n'en est pas de même des cristaux rouge orangé.

Ceux-ci, en effet, parfaitement limpides au moment où on les retire de la dissolution mère, se montrent après quelques jours striés de filets bruns; toute leur masse en est graduellement envahie et bientôt ils tombent en déliquescence. Cette altération est immédiate sous l'action de la chaleur. En sorte que les cristaux d'acide sesquioxyplatisulfurique se conservent bien plus facilement dans un flacon ouvert que dans un flacon fermé dans lequel ils ne peuvent s'effleurir. Cette particularité, paradoxale au premier abord, avait déjà été observée par M. Wyrouboff [1] sur l'oxalate de sesquioxyde de chrome normal cristallisé.

Le changement d'aspect des cristaux à 11,5 H^2O est dû à leur transformation en un produit incristallisable, gommeux, brun, qu'il ne m'a pas été possible d'isoler et sur la nature duquel l'analyse ne peut par conséquent nous éclairer. Cependant, tandis que les cristaux jaunes sont inaltérables, la dissolution de l'acide sesquioxyplatisulfurique s'altère plus rapidement à froid déjà, à l'ébullition surtout, que les cristaux rouges eux-mêmes; tandis que le produit de l'altération par l'eau est incristallisable, le même produit chauffé quelque temps avec l'acide sulfurique concentré entre 110° et 140° reprend la propriété de pouvoir cristalliser sous sa première forme et c'est à ce fait que nous devons d'avoir reconnu son existence. Il est donc permis d'admettre que la production de la matière gommeuse résulte de l'hydratation des cristaux.

En outre, récemment faite, la dissolution des cristaux rouges est limpide et ne précipite *absolument pas les sels de baryum*. Après quelque temps de conservation, ou immédiatement si on la chauffe, la même dissolution prend une teinte brune et donne un précipité platinique de composition variable mais moins riche toujours en

(1) *Bul. Soc. chim.*, 3e série, t. XXVII, p. 669.

acide sulfurique que le produit originaire et que l'eau bouillante ne parvient pas à dédoubler entièrement. Additionnée d'un sel de baryte, elle précipite du sulfate de baryte entraînant une proportion assez considérable de composé platinique. On est donc fondé à admettre que, dans la transformation du corps cristallisé en corps incristallisable, il y a hydratation et modification dans la constitution du composé, puis polymérisation avec élimination d'acide sulfurique.

Lorsque, dans une dissolution renfermant une molécule d'acide sesquioxyplatisulfurique, on verse peu à peu une solution de soude, la saturation exige environ 2^{mol} de base et fournit un sel cristallisable. Mais la saturation n'est pas nette; si l'on continue à ajouter de l'alcali goutte à goutte on observe que la liqueur, se polymérisant peu à peu, met de l'acide en liberté et prend bientôt un aspect colloïdal. Finalement il se précipite un sulfate très condensé auquel l'action de l'alcali ne peut plus soustraire d'acide sulfurique. La décomposition de l'acide sesquioxyplatisulfurique dépasse pourtant le terme atteint dans l'expérience précédente, si on le traite par un léger excès d'alcali à la température d'ébullition; on obtient alors un précipité qui ne renferme plus que 1,5 pour 100 de sels alcalins. Il le retient, il est vrai, énergiquement, comme le fait l'oxyde ferrique précipité dans les mêmes conditions. Ce précipité est du *sesquioxyde de platine* fortement polymérisé.

Si l'on ajoute un excès d'acide chlorhydrique à l'acide sesquioxyplatisulfurique, tout le platine passe lentement à froid, immédiatement à 100°, à l'état de chlorures platineux et platinique. Par l'addition de $2HCl$ seulement, la décomposition de l'acide sesquioxyplatisulfurique ne se produit plus : il se forme une combinaison nouvelle. En effet, si l'on ajoute alors de la potasse on n'obtient ni chloroplatinate ni sesquioxyplatisulfate de potassium peu

solubles, mais un composé cristallisé en lamelles rhomboïdales un peu plus soluble que les précédents. L'instabilité de ce produit ne m'a pas permis de le préparer à un état de pureté suffisant pour que je puisse en donner la composition exacte : elle semble voisine de

$$Pt^2O^3,3SO^3,SO^4K^2,2KCl.$$

Je ferai remarquer que ce composé ne se forme pas lorsque l'on mélange simplement des dissolutions d'acide sesquioxyplatisulfurique et de chlorure de potassium. Il est nécessaire de combiner d'abord l'acide chlorhydrique à l'acide sesquioxyplatisulfurique.

Analyse. — La recherche du degré d'oxydation du platine a été la partie la plus délicate et aussi la plus importante de l'analyse. Ce degré d'oxydation a été déterminé par une méthode qui a été préalablement contrôlée. Le choix et le contrôle de cette méthode doivent nous arrêter un moment.

J'avais d'abord pensé à l'emploi du permanganate de potassium dans une dissolution sulfurique, mais la coloration intense que le sulfate platinique communique à la liqueur empêche absolument de reconnaître la fin de l'opération.

J'ai ensuite essayé de transformer le composé sulfurique en un mélange de chlorures platineux et platinique par l'action de l'acide chlorhydrique et de doser le chlorure platineux à l'aide des liqueurs d'iode et d'hyposulfite de sodium; la coloration communiquée par l'iodure platinique a été un nouvel obstacle.

Je me suis déterminé à employer le permanganate de potassium en liqueur chlorhydrique, après transformation du sulfate en mélange de chlorures, mais en opérant vers 50° et dans des conditions de dilution que précisent d'ailleurs les expériences de contrôle.

Une solution de permanganate de potassium a été titrée

de la manière ordinaire par l'acide oxalique en liqueur sulfurique à chaud; la même solution a été versée goutte à goutte dans une liqueur tiède contenant du chloroplatinite de potassium absolument pur en poids connu, 50^g d'eau, 2^{cm^3} de HCl au $\frac{1}{10}$, 5^{cm^3} à 6^{cm^3} d'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$. Le permanganate en ramène peu à peu la nuance au jaune, jusqu'au moment où une seule goutte lui communique sans transition une nuance saumon très nette qui indique la fin de la réaction. Le chloroplatinite a été entièrement oxydé et transformé en chloroplatinate conformément à l'équation :

$$PtCl^4K^2 + O + 2HCl = PtCl^6K^2 + H^2O.$$

Une liqueur étendue de permanganate (1^g par litre), titrée par l'acide oxalique, était telle que $32^{cm^3},8$ correspondaient à 8^{mg} d'O.

0,2125 de chloroplatinite de K ($\frac{1}{2}$ mol. milligr.) aurait exigé, pour être converti en chloroplatinate, $32^{cm^3},8$ de la solution précédente; or, on a trouvé dans divers essais conduits avec les précautions qui viennent d'être indiquées : 32,8, 32,7, 32,9. Les résultats sont donc parfaitement concordants.

La méthode ainsi contrôlée [1], on a pesé l'acide sesquioxyplatisulfurique, purifié par deux ou trois cristallisations et effleuri à poids constant. On l'a dissous dans quelques centimètres cubes d'eau additionnée de quelques gouttes de HCl et la dissolution a été portée et maintenue un instant à l'ébullition. Elle s'est transformée ainsi très rapidement en un mélange d'acides chloroplatinique et chloroplatineux. Après refroidissement, elle a été amenée à renfermer sous le même volume la même quantité d'acides chlorhydrique et sulfurique que l'essai de chloroplatinite, puis on l'a titrée au permanganate.

1° 0,3855 de matière a exigé $27^{cm^3},6$ de liqueur de permanga-

---

[1] Elle servira très commodément à titrer les solutions de chloroplatinite fréquemment employées pour la Photographie.

nate correspondant à $6^{mg},73$ d'oxygène. 0,3855 de matière a donné par calcination 0,1613 de platine qui, pour passer de Pt^2O^3 à $2(PtO^2)$, aurait exigé $6^{mg},63$ d'oxygène.

2° 0,355 de matière a exigé 25^{cm^3} de la même liqueur correspondant à $6^{mg},10$ d'oxygène. 0,355 de matière a donné par calcination 0,146 de platine qui, pour passer de Pt^2O^3 à $2(PtO^2)$, aurait exigé $6^{mg},01$ d'oxygène.

Le platine est donc bien à l'état de sesquioxyde.

Il a été fait un double dosage du platine et de l'acide sulfurique :

1° Après calcination du sel avec un excès de carbonate double alcalin, on a séparé par le filtre le platine réduit et précipité l'acide sulfurique par le chlorure de baryum;

2° La dissolution du sel dans l'eau additionnée de quelques gouttes de HCl a été réduite par le magnésium; le platine a été séparé par le filtre et l'acide sulfurique précipité comme précédemment.

On a déterminé par pesée l'eau perdue, dans le vide, à 100° et par différence l'eau totale renfermée dans le composé. Les cristaux essuyés sur du papier à filtrer ont perdu :

1° Par efflorescence dans l'air ou plus rapidement sur l'acide sulfurique vers 15° : trouvé 6,43, 6,73, 6,58 pour 100; calculé pour $3,5\,H^2O$: 6,41.

2° Par dessiccation dans le vide sec : trouvé 13,55, 13,62; calculé pour $7,5\,H^2O$: 13,74.

Ensuite ils ne changent plus de poids même si chauffés à 110°, ils renferment encore $5\,H^2O$.

Analyse du sel cristallisé :

	Calculé.		Trouvé.		
Pt^2	39,61		39,56		39,60
O^3	4,89		4,87		4,89
$4SO^3$	32,59		32,82		32,85
$5H^2O$	9,16		9,20 (p. diff.)		9,04 (p. d.)
$4H^2O$	7,33	13,74	7,12	13,55	13,62
$3,5H^2O$	6,41		6,33		
	100,00				

Analyse d'un sel séché à 105°-110° :

	Calculé.	Trouvé.	
Pt^2	45,92	45,72	45,69
O^3........	5,67	5,62 (calculé)	»
$4SO^3$.....	37,79	37,94	37,53
$5H^2O$.....	10,62	10,72 (p. diff.)	»
	100,00		

Sels de l'acide sesquioxyplatisulfurique.

L'acide sesquioxyplatisulfurique forme, avec les différents oxydes, des sels bien définis et cristallisés, répondant à la formule générale : $Pt^2O^3, 3SO^3, SO^4M^2 + Aq$.

La préparation de ces sels est très simple : il suffit d'ajouter à une molécule d'acide dissous une quantité calculée de la base, à l'état d'oxyde ou de carbonate, et de faire cristalliser rapidement, car le sel dissous se transforme très vite en produits bruns incristallisables.

Sesquioxyplatisulfate de potassium.

$Pt^2O^3, 3SO^3, SO^4K^2 + 2H^2O$.

Ce sel cristallise en fines aiguilles jaune pâle. Sa solubilité est comparable à celle du chloroplatinate de potassium, ce qui rend sa préparation commode : il suffit en effet pour l'obtenir de verser un sel de potassium quelconque dans l'acide dissous. Il peut être chauffé jusque vers 150° sans changer d'aspect et sans perdre d'eau. Il ne renferme donc que de l'eau de constitution.

Analyse. — Une calcination fournit le platine et du sulfate de potassium. La réduction par le magnésium d'une autre portion de matière donne le platine et l'acide sulfurique qu'on dose à l'état de sulfate de baryum.

	Calculé.	Trouvé.		
Pt^2...........	43,89	43,67	43,80	43,61
O^3............	5,43	5,34 (calculé)	»	»
$4SO^3$.........	36,19	35,86	»	»
K^2O..........	10,63	10,61	10,44	»
$2H^2O$........	3,86	4,52 (p. diff.)	»	»
	100,00			

Sesquioxyplatisulfate de sodium.

$Pt^2O^3,3SO^3,SO^4Na^2 + 8H^2O.$

Ce sel a été préparé directement par le mélange de deux solutions concentrées d'acide et d'alcali : par évaporation on a obtenu des prismes rouge orangé, très solubles dans l'eau. Ils ne s'effleurissent pas dans le vide sec. Chauffé à 100°, ce sel perd lentement de l'eau de cristallisation, en même temps qu'il se convertit en produit incristallisable.

Analyse. — Il a été analysé comme celui de potassium.

	Calculé.	Trouvé.
Pt^2.........	40,39	39,84
O^3..........	4,99	4,87 (calculé)
$4SO^3$.......	33,23	33,86
Na^2O.......	6,43	6,49
$8H^2O$......	14,96	14,94 (p. diff.)
	100,00	

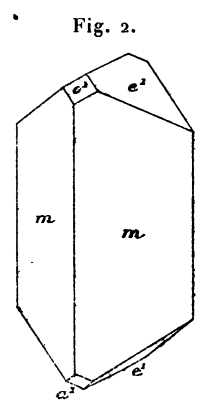
Les cristaux appartiennent au système clinorhombique. On observe les faces $m(110)$, $e^1(011)$, $o^1(101)$, $a^1(10\bar{1})$.

$$\gamma = 94°31'.$$

Le rapport des axes est $a:b:c = 1,1127:1:0,6898$.

	Angles des normales.	
	Observés.	Calculés.
$mm(110)(1\bar{1}0)$	*95°56′	»
$e^1m(011)(110)$	*62.20	»
$e^1m(011)(\bar{1}10)$	*67.50	»
$e^1e^1(011)(0\bar{1}1)$	69. 0	69° 2′
$e^1e^1(011)(101)$	45.11	44°46′

Fig. 2.



Sesquioxyplatisulfate de baryum.

$Pt^2O^3, 3\,SO^3, SO^4Ba + 8\,H^2O$.

Il se prépare comme celui de sodium et se présente sous forme de cristaux assez gros, orangés, mais qui ne se prêtent pas aux déterminations cristallographiques. Il est extrêmement soluble dans l'eau. Sa cristallisation doit être conduite très rapidement et il est difficile d'éviter que les cristaux soient souillés de sulfate de baryum. Effleuri sur l'acide sulfurique il perd $4H^2O$ (trouvé: 6,91; calculé 6,83).

Analyse. — Le sel est attaqué au rouge par un mélange de carbonate de potassium et de sodium. La masse traitée par l'eau laisse d'une part du Pt et du carbonate de baryum qu'on sépare par HCl, d'autre part des sulfates alcalins dans lesquels on dose l'acide sulfurique.

	Calculé.	Trouvé.
Pt^2.........	36,90	36,57
O^3..........	4,55	4,51 (calculé)
$4SO^3$.......	30,37	30,29
BaO........	14,51	14,53
$8H^2O$......	13,67	14,10 (p. diff.)
	100,00	

L'acide sesquioxyplatisulfurique donne également, avec les oxydes de thallium, de fer, d'argent, des sels cristallisés.

Il eût été intéressant d'obtenir des combinaisons sulfuriques du sesquioxyde de platine avec les alcalis, présentant la composition et le caractère cristallographique des *aluns*. La plupart des sesquioxydes fournissent ces composés : on a même signalé récemment l'existence d'aluns de rhodium (¹) et d'iridium (²). Je n'ai pu jusqu'ici réussir à préparer ceux du sesquioxyde de platine, bien que j'aie opéré à très basse température et en employant les oxydes qui les forment le plus facilement (thallium, rubidium, cæsium).

Action d'un excès d'alcali sur l'acide sesquioxyplatisulfurique.

Lorsque l'on traite à l'ébullition une solution d'acide sesquioxyplatisulfurique par un léger excès de soude, on obtient un précipité gélatineux brun qui, séché dans le vide, a pour composition :

$$Pt^2O^3, 3H^2O + 1, \text{ à } 1,5 \text{ pour 100 d'alcali};$$

chauffé à 100°-105° il perd 1^{mol} d'eau.

Analyse. — Pour analyser ce produit, on l'a décomposé par la chaleur et mesuré le volume d'oxygène dégagé. La matière a

(¹) Piccini et Marino (*Zeitsch. anorg. Chem.*, t. XXVII, 11 avril 1901, p. 62).
(²) Marino (*Gazz. Chim. Ital.*, t. XXXII, 1902, p. 511-513).

été pesée dans une nacelle de platine, celle-ci a été glissée dans un tube de verre de Bohême qu'on a mis en communication avec une trompe à mercure. Après avoir fait le vide dans l'appareil, on a décomposé l'oxyde par la chaleur. La décomposition commence vers 300°; mais les dernières traces de gaz ne se dégagent qu'à la température du rouge naissant. Le platine pesé a été lavé à l'eau qui lui enlève une petite quantité d'alcali, il a été ensuite pesé à nouveau.

	Calculé.	Trouvé.
Pt^2.........	82,24	81,57
O^3.........	10,14	9,55
$2H^2O$......	7,62	7,61 (p. diff.)
		1,27 (alcali)
	100,00	

Ce produit avait été desséché à 100°-105°.

Séché sur l'acide sulfurique, il renferme 78,94 pour 100 de platine (calculé, 79,23 pour 100 pour $Pt^2O^3.3H^2O$). Alcali 0,85 pour 100.

C'est un produit polymérisé qui contient toujours une petite quantité d'alcali que des lavages avec un acide faible ne réussissent pas à lui enlever. Il ne se dissout qu'avec lenteur dans l'acide sulfurique étendu, en donnant un sulfate incristallisable; celui-ci chauffé en présence d'acide sulfurique concentré régénère l'acide sesquioxyplatisulfurique cristallisé. L'acide chlorhydrique le dissout instantanément : la dissolution renferme les acides chloroplatineux et chloroplatinique dans les proportions prévues; il ne se sépare pas de platine métallique comme il arriverait avec un mélange d'oxydes platineux et platinique. L'oxyde platineux traité par l'acide chlorhydrique donne lieu, comme on sait, à la réaction suivante :

$$2(PtO) + 4HCl = Pt + PtCl^4 + 2H^2O.$$

Je n'ai pas réussi à obtenir le chlorure Pt^2Cl^6 correspondant au sesquioxyde, en opérant par la voie sèche ou par la voie humide, en la présence comme en l'absence de chlorures alcalins.

Ainsi que je l'ai déjà indiqué (¹) Dudley avait cru obtenir le sesquioxyde de platine $Pt^2O^3, 2H^2O$ en chauffant la mousse de platine avec du peroxyde de sodium. L. Wöhler dosa l'oxygène dans l'oxyde de Dudley et montra que la composition de cet oxyde différait à peine de celle d'un hydrate platinique. Le sesquioxyde de platine, que j'ai obtenu en combinaison, je n'estime pas l'avoir isolé; la présence d'une petite quantité d'alcali dans le produit que j'ai décrit en dernier lieu me le fait considérer non comme un oxyde, mais comme une combinaison alcaline, très condensée à la vérité. C'est dans le même esprit que j'ai fait une réserve sur la nature des oxydes préparés par Döbereiner et Frémy; je ne pense pas que ces chimistes aient réellement obtenu l'oxyde platinique, qui ne me paraît jusqu'ici n'avoir été isolé que par le dédoublement du chlorhydrate.

La composition et les propriétés de l'acide sesquioxyplatisulfurique et de ses sels vont nous permettre de discuter leur formule de constitution. Le sel de potassium conserve $2H^2O$ jusque vers 150°; on doit admettre que ces 2^{mol} d'eau sont de l'eau de constitution et se retrouveront dans l'acide. Il convient donc de représenter l'acide cristallisé par la formule :

$$Pt^2O^3, 3SO^3, SO^4H^2, 2H^2O + 9,5H^2O.$$

Or on sait que dans ce composé, comme dans les acides chromosulfuriques (²) et ferrisulfuriques (³) de M. Recoura, la baryte ne précipite absolument pas l'acide sulfurique. Celui-ci s'est donc combiné à l'hydrate de sesquioxyde de platine $Pt^2(OH)^6$, avec élimination d'eau, pour former un véritable éther. On peut d'ailleurs se représenter l'action

(¹) *Voir* page 86.
(²) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7ᵉ série, t. IV, 1895, p. 494.
(³) *Comptes rendus*, t. CXXXVII, 1903, p. 189.

de l'acide sulfurique de la façon suivante : il se fait d'abord le composé complexe $Pt^2(OH)^6(SO^3)^3$ conformément à l'équation

$$Pt^2(OH)^6 + 3SO^4H^2 = Pt^2(OH)^6 3SO^3 + 3H^2O.$$

Ce composé peut se combiner à une nouvelle molécule d'acide sulfurique avec élimination de 1^mol d'eau :

$$(1)\quad Pt^2(OH)^6 3SO^3 + SO^4H^2 = Pt^2(OH)^4(SO^3)^4(OH)^2 + H^2O.$$

Il y a ainsi formation d'un acide *bibasique,* dans lequel l'acide sulfurique sera totalement dissimulé et dont la composition est celle de l'acide sesquioxyplatisulfurique

$$Pt^2(OH)^4(SO^3)^4(OH)^2 = Pt^2O^3, 3SO^3, SO^4H^2, 2H^2O.$$

On peut donc admettre pour cet acide la formule de constitution

$$Pt^2(OH)^6(SO^3)^4(OH)^2,$$

formule qui s'appliquerait également à l'acide ferrisulfurique de M. Recoura, $Fe^2O^3, 3SO^3, SO^4H^2, 2H^2O$, dont les propriétés sont tout à fait analogues à celles de l'acide sesquioxyplatisulfurique.

Le sesquioxyde de chrome présente, parmi ses combinaisons si variées, un composé dont la constitution rappelle celle de l'acide sesquioxyplatisulfurique. L'un des acides chromoxaliques, celui qui forme la série des *sels rouges* (¹), est en effet : $Cr^2(OH)^4(C^2O^3)^4(OH)^2$. M. Wyrouboff (²) a montré que les acides chromoxaliques doivent être considérés comme des dérivés de l'oxalate de chrome incristallisable $Cr^2(OH)^6(C^2O^3)^3$. Celui-ci renferme 6(OH) qui, remplacés par des radicaux acides,

(¹) A. Werner, *Chem. soc.*, t. LIII, p. 404.
(²) *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. XXVII, 1902, p. 673.

pourraient donner successivement :

(1) $Cr^2(OH)^4(C^2O^3)^4(OH)^2$, acide des sels rouges,

(2) $Cr^2(OH)^2(C^2O^3)^5(OH)^4$, (inconnu),

(3) $Cr^2(C^2O^3)^6(OH)^6$, acide des sels bleus.

Les chromoxalates rouges et bleus se forment avec la plus grande facilité et sont très stables en présence de l'eau. Il faut, au contraire, chauffer longtemps le sulfate de sesquioxyde de platine en présence d'acide sulfurique pour préparer l'acide sesquioxyplatisulfurique, et je n'ai pu réussir à combiner ce dernier avec 1^{mol} ou 2^{mol} nouvelles d'acide sulfurique. L'eau décompose rapidement l'acide sesquioxyplatisulfurique en acide sulfurique libre et en un sulfate de sesquioxyde qui se polymérise bientôt; c'est la réaction inverse de la formule (1).

La grande stabilité que présentent les oxalates des divers sesquioxydes (aluminoxalates, ferrioxalates, chromoxalates), leur constitution si voisine des sulfates m'engagèrent à tenter la préparation de combinaisons oxaliques du sesquioxyde de platine. Bien que ces recherches ne m'aient pas donné le résultat espéré, elles m'ont permis d'isoler d'autres composés oxaliques, comme nous le verrons dans le Chapitre suivant.

CHAPITRE V.

COMBINAISONS OXALIQUES DU PLATINE.

1. Acide platioxalique et ses sels.

Le platoxalate de sodium $Pt(C^2O^4)^2Na^2 + 4H^2O$ a été découvert par Dœbereiner ([1]), qui l'obtint en réduisant le platinate de sodium par l'acide oxalique. Plus tard, Söderbaum ([2]) isola l'acide platoxalique $Pt(C^2O^4)^2H^2$ et

([1]) *Pog. Ann.*, t. XXVIII, 1833, p. 180.

([2]) *Bull. Soc. chim.*, nouv. série, t. XLV, 1886, p. 188.

parvint à préparer les platoxalates des différents métaux. La plupart peuvent se présenter sous deux aspects, tantôt de couleur jaune, tantôt de couleur brun cuivré. Söderbaum trouva aux sels jaunes ou cuivrés une composition presque identique et considéra les uns comme les isomères des autres. Werner ([1]), qui avait d'abord appuyé de considérations stéréochimiques l'hypothèse de Söderbaum, en émit plus tard une seconde, d'après laquelle la présence d'une petite quantité d'un sel plus oxydé dans les platoxalates jaunes suffirait à leur donner la couleur cuivrée. Il avait en effet cru reconnaître que le changement de nuance était produit par une addition de chlore ou de brome.

M. Vèzes ([2]) a nettement établi la constitution des platoxalates jaunes en préparant celui de potassium par la double décomposition entre le chloroplatinite de potassium et l'oxalate de potassium. Les sels jaunes appartiennent au type des platosels PtX^4K^2.

Le rapprochement que je viens de faire un peu plus haut entre l'acide sesquioxyplatisulfurique et les oxalates des sesquioxydes métalliques m'avait suggéré la pensée que les platoxalates bruns pourraient être des composés dérivés du sesquioxyde de platine. Je revins sur les expériences de Werner, je pus observer que la dissolution chaude et acide du platoxalate jaune laissait, après addition de permanganate, déposer en se refroidissant des cristaux cuivrés.

Je fus ainsi conduit à étudier, en la poussant plus à fond, l'action d'oxydants convenablement choisis sur le platoxalate de potassium. Cette étude m'amena d'abord à reconnaître l'existence d'un acide plus oxygéné que l'acide platoxalique, l'acide *platioxalique* $PtO(C^2O^4)^2H^2$ (ap-

---

([1]) *Zeit. anorg. Chem.*, t. III, 1893, p. 317, et t. XII, 1896, p. 50.
([2]) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XIX, 1898, p. 875.

partenant au type des platisels PtX^6H^2), puis à rejeter une présomption hâtivement accueillie en faveur de l'hypothèse de Werner. Je dirai plus loin comment de nouvelles expériences m'ont conduit à rejeter à son tour comme inutile l'hypothèse de Söderbaum et à attribuer la coloration cuivrée des platoxalates à la présence d'un sel acide dans les sels neutres dont la couleur propre est le jaune.

Je décrirai en premier lieu la préparation et les propriétés du composé résultant de l'oxydation du platoxalate de potassium, $Pt(C^2O^4)^2K^2 + 2H^2O$.

Platioxalate de potassium,

$PtO(C^2O^4)^2K^2 + 2H^2O$.

Préparation. — On commence par préparer du platoxalate de potassium. Ce sel s'obtient commodément aujourd'hui par la méthode due à M. Vèzes ([1]), et qui consiste à réduire le chloroplatinate de potassium par l'oxalate de potassium; il se forme d'abord du chloroplatinite, celui-ci est bientôt converti en platoxalate. Le rendement est cependant très inégal. D'après Klason ([2]), la présence d'une petite quantité d'iridium favoriserait beaucoup la réaction.

On dissout le platoxalate de potassium dans 15 parties d'eau chaude, la dissolution est maintenue au bain-marie vers 60°-70° et l'on y ajoute par portion de l'eau oxygénée pure (à 12^{vol}) que l'on s'empresse de renouveler chaque fois que la nuance jaune d'or de la liqueur commence à passer au brun. La transformation de 25^g à 30^g de sel exige 24 à 30 heures; elle est complète lorsque la dissolution ne dépose plus de cristaux en se refroidissant et que,

([1]) *Bul. Soc. chim.*, 3e série, t. XIX, 1898, p. 879.
([2]) KLASON, *Deutsch. chem. Ges.*, t. XXXVII, 1904, p. 1360.

évaporée sans addition nouvelle d'eau oxygénée, elle conserve sa nuance jaune pur ou un peu orangé.

Cette dissolution fortement concentrée au bain-marie, transportée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, abandonne des cristaux du composé nouveau :

$$PtO(C^2O^4)^2K^2 + 2H^2O$$

que je désignerai sous le nom de *platioxalate de potassium*. Toutefois, le mode de préparation que je viens de décrire consomme une grande quantité d'eau oxygénée et il est sujet à accidents : trop souvent on voit la liqueur passer rapidement au brun et simultanément se former une petite quantité de matière noire pulvérulente très ténue et traversant tous les filtres. Dès lors, l'eau oxygénée versée dans la liqueur y subit une décomposition brusque et n'a plus d'autre effet que d'augmenter la quantité de matière insoluble.

Pour échapper à ces risques, j'ai tenté de transformer l'acide platoxalique lui-même en acide platioxalique et ce procédé m'a paru le plus avantageux, encore que je n'aie pas pu en tirer parti pour obtenir immédiatement l'acide platioxalique cristallisé et que j'aie dû le purifier préalablement en le faisant cristalliser à l'état de sel de potassium.

On commence donc par préparer l'acide platoxalique; pour cela on précipite le platoxalate de potassium par un très léger excès de nitrate d'argent; on lave et l'on sèche approximativement le précipité de platoxalate d'argent; on y dose après calcination la somme Pt + Ag d'où l'on déduit la quantité exacte d'acide chlorhydrique nécessaire pour le décomposer. Le sel pesé, délayé en pâte ferme avec un peu d'eau et broyé avec le volume d'HCl titré (1^{mol} au litre) qui doit le décomposer, on conserve le tout en contact, pendant 24 heures, à l'abri de la lumière, avec le soin d'agiter de temps à autre. Le chlorure d'argent est

ensuite séparé sur un filtre aussi petit que possible, essoré à la trompe et lavé avec le minimum d'eau. L'acide platoxalique, dont la quantité répond au poids connu du sel d'argent, est reçu dans une burette à robinet d'où on le fait tomber goutte à goutte dans de l'eau oxygénée tiède (à 12^{vol}), contenue dans une capsule de porcelaine et que l'on agite continuellement. Le volume d'oxydant qu'il convient d'employer est de $2^{cm^3},5$ par molécule milligramme d'acide platoxalique. Chaque goutte de cet acide bleu qui tombe dans l'eau oxygénée la colore passagèrement en brun qui passe rapidement au jaune pâle. Cette nuance, qui est celle des dissolutions d'acide platioxalique, persiste quand la totalité de l'acide platoxalique a été transformée. Néanmoins quelques gouttes de liqueur alors évaporée donnent un résidu fortement coloré en bleu. On ne change rien au résultat en additionnant préalablement l'essai d'un excès d'eau oxygénée. Et lorsque l'on a voulu pousser à fond l'action de l'oxydant, on n'a abouti qu'à augmenter dans le produit final la proportion de la matière gommeuse aux dépens du rendement en cristaux. C'est pourquoi, l'acide platoxalique une fois introduit dans l'eau oxygénée, on ajoute dans la liqueur une dissolution titrée de potasse en volume calculé sur le poids Pt + Ag du sel décomposé. Puis on concentre vers 50°, au bain-marie. Pendant la concentration l'oxydation se complète. Il ne reste qu'à faire cristalliser le platioxalate dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

La cristallisation donne de grosses tables rhombiques d'un jaune ambré que l'on débarrasse par essorage sur du papier buvard de la liqueur mère incristallisable, sirupeuse, brune. Le rendement en cristaux est égal à 80-85 pour 100 du rendement théorique, aussi bien par l'oxydation directe du platoxalate de potassium que par l'oxydation de l'acide platoxalique libre : l'emploi du

premier procédé est, comme je l'ai dit, sujet à des accidents qu'on ne peut éviter.

Propriétés et analyse. — Le platioxalate de potassium est excessivement soluble dans l'eau. Le sel sec s'altère assez vite à la lumière, il détone quand on le chauffe un peu rapidement.

Les divers auteurs qui ont étudié les composés oxaliques du platine les ont analysés de la façon suivante : on a dosé, d'une part, le platine et l'alcali, après une calcination avec de l'acide sulfurique; une autre portion du sel a été brûlée dans un tube à oxyde de cuivre, ce qui fournit CO^2 et H^2O. L'oxygène est par suite donné par différence. Le dosage direct de cet élément étant d'une importance très grande pour l'établissement de la composition du corps qui nous intéresse, j'ai été amené à chercher une méthode qui donnât l'oxygène directement et avec précision. Voici celle à laquelle je me suis arrêté :

Le sel (environ $0^g,300$) est pesé dans une petite nacelle de platine que l'on glisse vers l'extrémité fermée d'un tube en verre de Bohême maintenu horizontalement. Sur l'extrémité ouverte de ce tube on mastique à la cire Golaz un tube fin de cuivre rouge qui le met en communication avec une trompe à mercure. On fait le vide dans l'appareil, puis on chauffe le sel graduellement, *très lentement,* en se réglant sur le dégagement gazeux, jusqu'à la décomposition complète, qui exige 4 à 6 heures. En opérant avec ces précautions on évite toute déflagration. Les gaz dégagés sont reçus sur le mercure, dans des éprouvettes divisées et sont mesurés avant et après qu'on les a soumis à l'action successive des dissolutions de potasse, d'acide pyrogallique, et de chlorure cuivreux. Dans le cas actuel, la totalité des gaz a été absorbée par la potasse.

On laisse rentrer doucement l'air dans l'appareil après

avoir écrasé et coupé le tube de cuivre, on retire la nacelle qui contient le platine métallique et la potasse à l'état de carbonate, on fait passer son contenu dans un vase de verre, dans lequel on ajoute un excès d'acide sulfurique ou un volume connu d'une solution titrée d'acide oxalique. On sépare le platine par le filtre et l'on dose la potasse à l'état de sulfate ou volumétriquement.

L'analyse du platioxalate de potassium purifié par deux cristallisations et séché à l'air m'a donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Pt...........	38,85	38,5
$(C^2O^4)^2$......	35,16	35,2
K^2O.........	18,79	18,8
$2H^2O$........	7,20	7,5 (par diff.)
	100,00	

Platioxalate d'argent,

$$PtO(C^2O^4)^2Ag^2 + 2H^2O.$$

Lorsqu'on verse 1^{mol} de nitrate d'argent dans une dissolution de 1^{mol} de platioxalate de potassium, il se forme un précipité de platioxalate d'argent complètement insoluble. Mais une grande partie du composé platinique et du sel d'argent reste dans la liqueur. Ainsi, dans une de ces expériences, il n'y eut de précipité que 459^{mg} d'argent à l'état de platioxalate, tandis qu'il en resta 426^{mg} en dissolution. La proportion de sel précipité paraît variable avec les circonstances et, dans un essai, l'addition préalable de 1^{mol} de nitrate de potassium à 1^{mol} de platioxalate a empêché toute précipitation par 1^{mol} de nitrate d'argent.

D'autre part, la liqueur séparée du platioxalate d'argent, concentrée au bain-marie, laisse déposer dans le vide de beaux cristaux jaune d'or de forme rhomboédrique voi-

sine du cube, tout à fait exempts d'acide nitrique et renfermant comme base de l'oxyde d'argent et de la potasse. Je resterai sur la réserve au sujet de la composition de ces cristaux, que j'ai trouvée variable avec les circonstances de l'expérience et influencée notamment par l'action probablement réductrice de la chaleur pendant sa concentration.

Analyse. — L'analyse du platioxalate d'argent a été faite en deux fois : un premier échantillon pesé dans une nacelle de porcelaine a été décomposé par la chaleur dans le même appareil qui a servi à analyser le platioxalate de potassium. Les gaz dégagés ont été recueillis. Un second échantillon a été décomposé par calcination à l'air libre dans un creuset fermé. Le platine et l'argent ont été pesés ensemble, puis séparés par la fusion avec du bisulfate de potassium; le platine non dissous a été pesé. L'action de la chaleur doit être graduée avec la plus grande lenteur, parce que le sel d'argent détone avec violence. Avec quelques ménagements qu'on le chauffe, on ne peut du reste éviter qu'une petite partie n'en soit projetée hors de la nacelle, et c'est pour ce motif que l'on a dû consacrer deux opérations à l'analyse.

Celle-ci a été faite sur le sel desséché dans le vide. Elle m'a donné :

	Calculé.	Trouvé.
Pt..........	30,46	30,7
O	2,50	2,3
$(C^2O^4)^2$......	27,59	27,4
Ag^2..........	33,82	34,1
$2H^2O$........	5,63	5,5 (par diff.)
	100,00	

Acide platioxalique,

$$PtO(C^2O^4)^2H^2 + 5H^2O.$$

L'acide platioxalique a été obtenu en décomposant son sel d'argent par l'acide chlorhydrique.

On a déterminé exactement par calcination la somme des poids de platine et d'argent contenus dans le sel. Un poids connu de ce sel a été délayé en pâte ferme avec de l'eau dans un petit mortier de verre. On a ajouté peu à peu et en broyant le tout le volume de HCl titré exactement nécessaire à la décomposition et l'on a laissé l'acide en contact du sel jusqu'au lendemain en ayant soin d'agiter de temps à autre. Après séparation et essorage du chlorure d'argent, la liqueur a été placée dans le vide, à l'abri de la lumière, au-dessus d'un très large vase plat contenant de l'acide sulfurique. L'évaporation, qui doit être conduite aussi rapidement que possible, a donné des cristaux que l'on a dégagés avec beaucoup de peine du sirop brun épais interposé et que l'on a lavés et essorés à la trompe avec une très petite quantité d'eau glacée employée goutte à goutte. Ils ont été ensuite fortement exprimés et séchés sur du papier à filtrer.

Ces cristaux se présentent sous la forme de grandes tables légèrement ambrées qui, conservées dans un vase fermé, même dans l'obscurité, se réduisent rapidement et deviennent d'un gris foncé métallique. Ils sont très solubles dans l'eau.

Analyse. — L'acide platioxalique détone avec une extrême violence quand on le chauffe; en graduant l'action de la chaleur avec des soins infinis, on peut arriver à en décomposer entièrement, sans explosion ni pertes, un poids de 200^{mg} à 250^{mg}. C'est une opération que l'on a dû faire pour l'analyser, mais qu'il faut s'estimer heureux d'avoir pu mener à bonne fin.

Le produit analysé avait été cristallisé deux fois et avait été exposé à l'air sec jusqu'à poids constant. L'analyse faite dans le même appareil qui m'a servi à analyser le sel de potassium a donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.	
Pt..........	40,58	40,26	41,57
$(C^2O^4)^2$.....	36,82	36,17	36,56
$6H^2O$.......	22,60	23,57 (p.d.)	21,87 (p.d.)
	100,00		

Les cristaux perdent $3H^2O$ dans le vide sec. La composition de l'acide effleuri est, par suite :

$$PtO(C^2O^4)^2H^2 + H^2O.$$

Les analyses ci-dessus ont été faites sur les produits de deux préparations différentes et la difficulté de nettoyer parfaitement les cristaux explique les écarts entre les chiffres donnés.

2. Platoxalates jaunes et platoxalates cuivrés.

Les recherches qui m'ont conduit à reconnaître l'existence des platioxalates avaient été entreprises dans le but de contrôler cette idée émise par Werner ([1]) que l'aspect cuivré que prennent les platoxalates jaunes est dû à l'introduction dans ces sels d'une petite quantité d'un composé suroxydé.

Or, j'ai fait cristalliser du platoxalate de potassium jaune :

1° Dans l'eau pure additionnée de platioxalate, j'ai obtenu un sel jaune.

2° Dans l'eau acidifiée additionné de platioxalate en quantité indéfiniment décroissante, j'ai obtenu des sels cuivrés.

3° Dans l'eau acidifiée sans addition de platioxalate, j'ai obtenu des sels cuivrés.

4° J'ai fait cristalliser enfin une dissolution de sel cuivré

([1]) *Z. anorg. Chem.* (*loc. cit.*).

très faiblement alcalinisée et j'ai obtenu un sel jaune.

L'idée émise par Werner n'est donc pas fondée : c'est l'état d'acidité ou de neutralité du milieu qui détermine la production des cristaux cuivrés ou des cristaux jaunes. J'ai ensuite recherché si la différence que présentent ces composés dans leur forme et dans leur nuance répondait à une différence de constitution moléculaire ou à une différence de composition.

J'ai ajouté à 1^{mol} d'acide platoxalique en solution concentrée $0^{mol},5$ de potasse; par le refroidissement, il s'est déposé des cristaux aciculaires feutrés de nuance violacée, foncée, doués d'éclat métallique, ayant la composition d'un sel acide :

$$3[Pt(C^2O^4)^2K^2], Pt(C^2O^4)^2H^2,$$

dans lequel le rapport Pt : K = 1 : 1,50; trouvé 1 : 1,55, 1 : 1,60.

Les auteurs qui ont admis la presque identité de composition des platoxalates jaune et cuivré n'ont évidemment pas étudié un produit préparé dans les conditions que je viens d'indiquer. Mais j'ai fait recristalliser ce produit dans l'eau pure. Le produit de la seconde cristallisation, formé d'aiguilles fines feutrées de nuance cuivrée claire, a donné à l'analyse le rapport Pt : K = 1 : 1,90. Or, dans le platoxalate de potassium, le rapport Pt : K = 1 : 2.

Dans une seconde série d'expériences, j'ai additionné une molécule de platoxalate jaune en solution chaude et concentrée $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{15}$, $\frac{1}{12}$ molécule d'acide platoxalique. La cristallisation était formée d'aiguilles cuivrées mêlées dans le premier cas d'une petite quantité de cristaux jaunes, dans le second cas d'une très petite quantité de ces mêmes cristaux, absolument purs dans le troisième cas. Le sel pur obtenu dans ces conditions limites renfermait : Pt : K = 1 : 1,85.

Söderbaum lui-même avait remarqué que les platoxalates cuivrés passent au jaune quand on les fait recristalliser surtout en présence d'une petite quantité d'alcali. M. Vèzes [1] avait plus tard entrevu l'influence de l'acidité du milieu sur la production des composés de couleur cuivrée.

Pour m'en tenir aux résultats de mes expériences personnelles :

1° Je n'ai jamais obtenu de platoxalate de potassium cuivré qu'en liqueur acide et je n'ai jamais obtenu en liqueur suffisamment acide que du platoxálate cuivré.

2° Tous les platoxalates cuivrés renfermaient un excès fort ou faible d'acide.

N'ayant pas analysé les produits préparés par Söderbaum, j'admets la presque identité de composition de ses sels cuivrés et de ses sels jaunes. On a vu en effet qu'une très petite quantité d'acide platoxalique suffisait pour modifier complètement les caractères extérieurs des sels jaunes.

Sans reprendre un à un les procédés de préparation des sels cuivrés de Söderbaum, je retiens que la cristallisation avec ou sans l'addition d'une faible quantité d'alcali les transforme en sels jaunes : j'en conclus qu'ils ont cristallisé la première fois en liqueur acide.

La différence de composition des cristaux jaunes et des cristaux cuivrés me donnant une explication satisfaisante de la différence de leur forme et de leur couleur, je pense que l'hypothèse de leur isomérie doit être écartée, que les platoxalates cuivrés sont des platoxalates acides décomposables progressivement par l'eau. Leur composition répond à un équilibre moléculaire variable avec les proportions relatives de la base, de l'acide, de

---

(1) *Bul. Soc. chim.* (*loc. cit.*).

l'eau en présence et avec la température. Le rapport entre le platine et la potasse paraît compris entre $Pt:(KOH)^2$ et $Pt^2:(KOH)^3$, du moins le degré d'acidité maximum semble atteint dans l'une des expériences que j'ai rapportées plus haut.

Si l'on veut représenter le sel :

$$3[Pt(C^2O^4)^2K^2] + Pt(C^2O^4)^2H^2$$

par une formule globale, il est nécessaire de doubler celle de l'acide platoxalique :

$$2Pt(C^2O^4)H^2 = Pt^2(C^2O^4)^4H^4 \quad \text{ou} \quad Pt^2(C^2O^3)^4(OH)^4;$$

par suite l'hydrate platineux devrait avoir pour formule :

$$Pt^2(OH)^4 \quad \text{et non} \quad Pt(OH)^2,$$

cette interprétation est justifiée par la propriété que possède l'hydrate platineux de se transformer en platine et en chlorure platinique, lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique. L'acide platoxalique étant $Pt^2(C^2O^3)^4(OH)^4$, le sel précédemment obtenu sera $Pt^2(C^2O^3)^4(OK)^3(OH)$; on est ainsi conduit à admettre que dans la molécule de l'acide platoxalique il y a un hydroxyle dont la fonction est différente de celle des trois autres. C'est d'ailleurs ce que me semblent confirmer les essais de saturation que j'ai faits comparativement en présence de l'hélianthine et de la phtaléine du phénol.

On a atteint le terme de la saturation de la molécule $Pt^2(C^2O^3)^4(OK)^3(OH)$ en présence de la phtaléine en employant 3,96(KOH), en présence de l'hélianthine en employant 3,18(KOH). Notre hypothèse exigerait 3(KOH); mais il est juste de tenir compte du dédoublement, en présence de l'eau, du composé $Pt^2(C^2O^3)^4(OK)^3(OH)$, dédoublement qui explique la majoration du résultat. Il y a en outre quelque indécision sur le moment précis du virage de l'hélianthine dans une liqueur colorée en jaune.

Dans une longue série de recherches qui, entreprises sous l'empire d'une idée préconçue, avaient pour objet de déterminer la composition de sels cuivrés obtenus en présence de l'acide platioxalique, j'ai dû analyser d'une façon complète un très grand nombre de produits. Or la méthode que j'ai indiquée pour l'analyse des platioxalates n'est pas applicable dans le cas de composés oxaliques renfermant une quantité d'oxygène insuffisante pour faire passer tout le carbone à l'état d'acide carbonique. J'ai donc été obligé d'apporter à cette méthode une modification que je crois utile de décrire ici, ce procédé pouvant être appliqué à l'analyse complète soit des platoxalates, soit des composés intermédiaires entre les platoxalates et les platioxalates.

Le sel est pesé dans une nacelle de platine que l'on glisse dans un tube épais en verre de Bohême. Ce tube est fermé à un bout. Près de l'extrémité fermée, il est recourbé sous un angle de 135°. La longue branche est fixée horizontalement, après que l'on a introduit une petite quantité d'acide sulfurique étendu dans la branche fermée. L'extrémité ouverte du tube est réunie avec une trompe à mercure, par l'intermédiaire d'un tube de cuivre de très petit diamètre, mastiqué sur le verre à la cire Golaz.

On fait le vide dans l'appareil, puis on ferme la trompe. On chauffe très graduellement le platoxalate, non seulement jusqu'à ce que la pression ne paraisse plus augmenter dans la trompe, mais en poussant même le feu autant que le verre le peut supporter. On laisse alors refroidir le tube et on l'incline de manière à faire tomber la nacelle dans la petite branche. On met ensuite la trompe en marche et l'on recueille les gaz. J'emploie une très forte chaleur pour terminer la décomposition du platoxalate, parce que j'ai reconnu que l'oxalate de potassium, si faci-

lement détruit par la calcination dans l'air, résiste énergiquement dans le vide ou dans une atmosphère inerte.

On met en liberté, à l'aide de l'acide sulfurique, l'acide carbonique restant à l'état de carbonate alcalin après la destruction des platoxalates, parce que du dosage de la potasse on ne peut déduire celui de l'acide carbonique, le carbonate subissant une décomposition appréciable.

J'avais tenté, pour éviter les difficultés causées par la résistance de l'oxalate et la décomposition partielle du carbonate, de traiter le platoxalate dans le même appareil par l'acide sulfurique concentré. Mais en présence du platine (ou du composé platinique) l'acide sulfurique est luimême énergiquement réduit. J'en dirai autant de l'acide phosphorique sirupeux.

Le mélange gazeux que l'on a à analyser renferme, dans le cas général, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène. L'hydrogène est le produit de la réaction exercée par la vapeur d'eau sur l'oxyde de carbone en présence du platine. On ne le rencontre pas ou on ne le rencontre qu'en faible quantité dans les gaz quand, ayant fait fonctionner la trompe dès le début de la chauffe, on a conduit celle-ci très lentement; alors la plus grande partie de la vapeur d'eau est extraite du tube avant qu'il ne se soit dégagé de l'oxyde de carbone. Après avoir mesuré le volume total des gaz, j'ai absorbé l'acide carbonique par la potasse, fait agir le chlorure cuivreux et considéré le gaz restant comme de l'hydrogène pur; une longue série d'opérations de ce genre m'ayant absolument rassuré sur l'éventualité de la présence de l'azote.

Un second échantillon du platoxalate sert à la détermination du platine et de la potasse. Après la calcination du sel, conduite très lentement dans un creuset de platine fermé, reprise par un volume connu d'une solution d'acide oxalique titrée, le platine est séparé par le filtre et la

potasse dosée volumétriquement ; ou bien le platoxalate est décomposé par l'acide sulfurique, le platine séparé par le filtre, la potasse dosée à l'état de sulfate. L'exactitude de cette méthode a été contrôlée en analysant du platoxalate jaune de potasse purifié par deux cristallisations. Voici les chiffres fournis par ce contrôle :

	Calculé.	Trouvé.
Pt....................	40,16	40,02
4C....................	9,89	10,04
7O....................	23,10	23,46
K^2O..................	19,43	19,21
$2H^2O$..................	7,42	7,27 (par diff.)
	100,00	

En terminant, j'insiste sur une observation déjà faite plus haut : dans l'analyse des composés oxaliques du platine, renfermant une quantité d'oxygène insuffisante pour la combustion complète du carbone, on arrive à des résultats inexacts si l'on ne tient compte de la résistance des oxalates alcalins à l'action de la chaleur seule et de la décomposition partielle du carbonate de potassium.

CONCLUSIONS.

Les résultats acquis au cours de ces recherches peuvent se résumer de la manière suivante :

1° J'ai préparé de l'hydrate platinique $PtO^2, 4H^2O$ pur cristallisé, en décomposant par l'eau le chlorhydrate platinique normal.

2° J'ai montré l'existence de deux séries de platinates alcalins $(PtO^2), Na^2O, 3H^2O$ et $(PtO^2)^5, 2NaOH, 8H^2O$, parallèles aux deux séries des orthostannates et des métastannates.

3° On ne connaissait pas de combinaisons salines de l'hydrate platinique. J'ai pu préparer des combinaisons

normales de cet hydrate avec les acides chlorhydrique et sulfurique. La composition du sulfate normal :

$$Pt(OH)^4, SO^4H^2 + H^2O$$

et celle du platinate $Pt(OH)^4(NaOH)^2$ m'ont amené à conclure que l'hydrate platinique possède deux hydroxyles acides et deux hydroxyles basiques.

4° La dissolution de l'hydrate platinique dans l'acide chloroplatinique m'a fourni une série de composés condensés comparables par leurs propriétés et leurs constitutions aux chlorures ferriques condensés de M. Béchamp.

5° La réduction ménagée du sulfate platinique m'a permis d'obtenir un composé sulfurique cristallisé, dérivé du sesquioxyde de platine : l'acide sesquioxyplatisulfurique $Pt^2O^3, 3SO^3, SO^4H^2, 2H^2O$.

Ce composé présente des propriétés qui le rapprochent des acides chromosulfuriques et ferrisulfuriques de M. Recoura. J'ai fait voir que sa constitution était identique à celle des composés chromoxaliques.

6° L'action des alcalis sur l'acide sesquioxyplatisulfurique en sépare un corps qui, par sa composition, se rapproche beaucoup du sesquioxyde de platine, mais qui retient une faible quantité d'alcali. Pour cette raison je suis porté à le considérer comme un produit très condensé, faisant d'ailleurs la même réserve en ce qui concerne les oxydes platiniques de Dœbereiner et Frémy.

7° L'oxydation du platoxalate de potassium m'a fourni le platioxalate de potassium, $PtO(C^2O^4)^2K^2$, d'où j'ai retiré l'acide platioxalique, $PtO(C^2O^4)^2H^2$, dérivé oxalique appartenant au type des platisels, PtX^6H^2.

8° J'ai montré que les platoxalates brun cuivré ne sont ni des isomères des sels jaunes, ni le produit de l'oxydation de ceux-ci, comme on l'avait avancé jusqu'ici. Les

platoxalates cuivrés sont des produits renfermant un excès plus ou moins grand d'acide platoxalique.

9° Enfin, j'ai décrit une méthode qui, basée sur l'emploi du permanganate de potassium, permet de déterminer le degré d'oxydation du platine dans un certain nombre de ses combinaisons.

ERRATA.

8e Série, tome V, mai 1905.

Mémoire de M. *Lemoult* :

1° Page 16 ligne 23 (de calculs) :

au lieu de $102 \times 16 + \frac{55}{2} \times 13 + \ldots = 1851^{cal}$

lisez $(21 \times 51) + 130 + (11 \times 53) - 2 + 31 + 50 - 12 = 1851^{cal}$.

2° Page 19. Dans le titre, ligne 31 :

au lieu de Amines et amides dérivés des aldéhydes cyanique et cyanurique,

lisez Amines et amides dérivés des aldéhydes.

3° Page 60, ligne 30, et page 61, ligne 24 :

au lieu de $f(c - \mathrm{I}) = 38^{Cal},5$, *lisez* $f(c - \mathrm{I}) = 36^{Cal},5$.

4° Page 62, ligne 26 :

au lieu de $+ 31^{Cal}$, *lisez* $- 31^{Cal}$.

5° Page 68, ligne 27 :

au lieu de $- 19^{Cal}$, *lisez* $- 22^{Cal}$.

SUR LA PERMÉABILITÉ AUX GAZ DES SUBSTANCES VITREUSES;

PAR M. BERTHELOT.

L'emploi du verre et des substances analogues comme récipients est continuel en Chimie. On sait que les parois de ces récipients sont facilement traversées par la chaleur et par les radiations lumineuses : à la vérité suivant des proportions relatives, différentes suivant la nature de ces radiations et la teinte propre des parois. Mais il est généralement admis sans discussion, depuis l'époque de Lavoisier, qu'elles sont impénétrables aux gaz et matières pondérables. Les expériences faites sur l'invariabilité du poids de ces matières reposent sur ce principe, qui paraît démontré en fait par les observations courantes et continuelles des chimistes : déterminations de poids atomiques, réduction des oxydes et chlorures métalliques par l'hydrogène, analyses des matières organiques par combustion, etc., etc.

Il n'est pas de chimiste qui hésite dans ses essais à peser les matières, de ses opérations, après avoir porté les récipients de verre où elles sont enfermées aux plus hautes températures qu'ils puissent supporter sans entrer en fusion.

Tout au plus pourrait-on concevoir quelques doutes dans certaines études, où une paroi vitreuse, jouant le rôle de diélectrique, est susceptible de devenir le siège de phénomènes de lente électrolyse, provoqués par de très hautes tensions, de signe constant ou alternatif. Mais ces doutes n'ont guère été approfondis et ils ne sont pas réputés applicables aux expériences exécutées par simple échauffement calorifique.

Cependant mon attention a été appelée sur cette question par des essais que j'ai exécutés au moyen de tubes construits avec de la silice et du quartz fondu, tubes que l'industrie a commencé récemment à fournir aux laboratoires. Après les avoir soumis à différentes épreuves à ce point de vue, j'ai cru utile d'examiner également les tubes constitués par du verre ordinaire, ainsi que par cette autre espèce de verre, beaucoup moins fusible, qui porte le nom de *verre d'Iéna,* en raison de la localité où il est fabriqué.

Je vais décrire mes expériences, en commençant par les vases de quartz fondu, puis je traiterai le verre blanc ordinaire et le verre d'Iéna.

PREMIER MÉMOIRE.

SUR LES VASES DE SILICE OU QUARTZ FONDU : LEUR EMPLOI EN CHIMIE, LEUR PERMÉABILITÉ;

Par M. BERTHELOT.

I.

Depuis quelque temps on trouve dans le commerce des vases fabriqués avec un verre nouveau, dit *quartz fondu,* et qui se distinguent par des qualités particulières, telles que leur infusibilité jusqu'à des températures voisines de 1400°, leur résistance aux acides (1), ainsi qu'à l'action d'un refroidissement brusque, etc. J'ai entrepris d'exécuter avec cette matière des expériences analogues à celles opérées par la méthode des vases de verre scellés à

(1) On sait que les alcalis attaquent la silice en formant des silicates. Il y a lieu aussi de faire des réserves pour l'acide borique et pour l'acide phosphorique.

la lampe : méthode dont j'ai généralisé l'emploi ([1]), jusque-là exceptionnel, et fixé la technique en Chimie organique, de 1850 à 1860, par mes recherches sur la synthèse directe des corps gras neutres et la découverte des alcools polyatomiques, sur la statique des réactions éthérées et, d'une façon illimitée, par l'étude des réactions lentes, exécutées à température constante et sous des pressions susceptibles de s'élever jusque vers 200^{atm}. Mais les applications de cette méthode sont entravées par la température du ramollissement et de la fusion du verre : les termes extrêmes de température où j'ai pu opérer n'ont guère dépassé 550°.

L'emploi des vases de silice fondue permet d'atteindre beaucoup plus et jusqu'à des températures s'élevant jusqu'au voisinage de 1500° ; il comporte certaines réserves et difficultés, qu'il semble utile de signaler, avant d'exposer les expériences et problèmes nouveaux que j'ai abordés dans mon laboratoire.

II. — Technique.

(I). *Tubes.*

Les tubes de silice fondue, de petite dimension, peuvent être travaillés à la rigueur avec le chalumeau oxyhydrique et, plus aisément, avec le chalumeau oxygène-acétylène, qui donne des températures beaucoup plus hautes.

On les étire, on les soude à la façon du verre, sauf à se tenir en garde contre la promptitude du refroidissement.

La température développée dans ces conditions est assez haute pour volatiliser la silice.

([1]) *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXIII, 1853, p. 351. — La figure des appareils se trouve dans les différentes éditions de mon *Traité élémentaire de Chimie organique*, notamment dans la 4e édition (en commun avec M. Jungfleisch), t. I, p. 66-67. — *Voir* aussi *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, 1864, p. 107. — *Méthode universelle de réduction par l'acide iodhydrique* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XX, 1870, p. 405 et suiv.) et *Les carbures d'hydrogène*, t. II, 1901, p. 47 et suiv.

Les tubes que j'ai surtout mis en œuvre sont ceux de 10^{mm} de diamètre, sur 100^{mm} de longueur. Leur capacité, après clôture, est comprise entre 4^{cm^3} et 5^{cm^3}. On la mesure, d'après le volume de l'air que l'on en retire, au moyen de la trompe à mercure. L'épaisseur de ces tubes, assez régulière, est voisine de $0^{mm},7$. Leur résistance aux pressions intérieures est supérieure à 3^{atm}, jusqu'au moment où ils commencent à se ramollir : ce qui arrive entre 1300° et 1400°.

On y introduit à froid, s'il y a lieu, les corps solides, simples ou composés, sous un poids défini, avant l'étirage du col du vase; puis on étire celui-ci; au besoin, en le soudant avec un tube capillaire plus épais et plus commode à joindre avec une trompe à mercure. On ne laisse jamais pénétrer de mercure dans les tubes de silice, au cours de ces premières manipulations.

Ces opérations s'exécutent comme avec les tubes de verre chauffés à la lampe d'émailleur. Mais il faut protéger ses yeux à l'aide de lunettes à verre noirci, si l'on veut prévenir la fatigue de la vue et l'éblouissement.

La trompe à mercure sert à faire le vide dans les tubes, puis à y introduire, par un mécanisme connu, des gaz bien purs : soit à la pression et à la température ordinaire, soit sous une température différente et à une pression réduite à un degré voulu.

On scelle ensuite la partie capillaire au chalumeau, dans la région qui fait partie du cylindre principal, en évitant avec soin de chauffer les portions non rétrécies et les gaz et substances qu'elles renferment.

Les quantités de matière sur lesquelles on opère, dans les conditions précédentes, étant très restreintes, j'ai fait fabriquer, sur modèle, des tubes de 20^{mm} à 25^{mm} de diamètre, et de 30^{cm} environ de capacité : tubes terminés de part et d'autre par des parties capillaires, susceptibles d'être soudées et scellées. Je dois dire que je n'ai guère eu de satisfaction de leur emploi; le travail en fabrique

de ces tubes étant peu régulier et leur épaisseur non uniforme. Ainsi, d'après des mesures faites au palmer, j'ai trouvé cette épaisseur comprise entre $1^{mm},2$ et $0^{mm},25$ pour un même tube, suivant le point examiné. Cette circonstance oblige à réduire la pression des gaz introduits à la température ordinaire, au tiers et même au cinquième de la pression mise en œuvre pour les tubes plus réguliers, de diamètre voisin de 10^{mm}; si l'on veut éviter les explosions produites par l'accroissement de pression à la température rouge. Étant données ces conditions, on ne gagne guère en définitive sur les poids de substance mis en expérience; tandis que les frais de fabrication du tube deviennent 5 ou 6 fois aussi élevés.

Dans tous les cas, il convient de se mettre en garde contre l'impureté de la silice employée, laquelle renferme souvent des proportions sensibles d'alcalis, qui en augmentent la fusibilité et l'altérabilité; tout en diminuant, ce semble, la perméabilité.

(II). *Matières introduites*.

Les quantités de matières solides (ou liquides) et de gaz doivent être réglées avec soin, d'après les limites de résistance signalées plus haut.

S'il s'agit de gaz isolés, ou mis en présence de matières absolument fixes à 1400°, on remplit le tube à froid avec ces gaz, sous une pression de 36^{cm} à 38^{cm} de mercure au plus, et parfois réduite à 15^{cm}, si quelque décomposition doit accroître le volume des gaz. On mesure exactement cette pression, en même temps que celle du baromètre au moment et au lieu de l'expérience.

Quant aux matières solides (ou liquides), susceptibles d'acquérir l'état gazeux à 1400°, leurs poids doivent être établis, d'après le calcul, de telle façon que les pressions réunies des produits gazeux qui en dérivent, jointes à celle des gaz introduits à froid, ne surpassent pas $2^{atm},5$ à 3^{atm} vers 1400°.

(III). *Chauffage.*

Les tubes de silice fondue sont échauffés par le courant électrique, suivant les procédés connus, en les plaçant dans de gros tubes de terre *non vernis*, entourés par une large bande de platine (épaisseur $\frac{1}{75}$ de millimètre), enroulée sous forme d'hélice autour du tube de terre.

L'air extérieur pénètre dans l'intérieur du tube de terre à travers les interstices d'un rouleau de fils d'amiante, qui laisse établir à peu près librement l'équilibre de la pression autour du tube de verre avec celle de l'atmosphère.

On règle le courant au moyen de résistances convenables, que l'on fait varier jusqu'au degré voulu. On opère jusque vers 25 ampères, en général, à une température déterminée à l'aide d'un pyromètre fondé sur le principe du galvanomètre portatif d'Arsonval. Cet instrument, construit par MM. Chauvin et Arnoux, porte une graduation arbitraire, déterminée par la mesure des quatre points fixes que voici, la pince froide étant à 15° :

Eau (ébullition)..........	100°	centigrades
Aniline (ébullition).......	184,2	»
Benzophénone (ébullition).	306	»
Argent (fusion)..........	962	»
Or (fusion)..............	1064	»

A l'aide de ces points on trace sur du papier quadrillé la courbe des températures, prolongée jusque vers 1500°. De 400° à 1100° et au delà, elle répond à une ligne sensiblement droite. J'ai également employé le pyromètre Le Chatelier.

La température doit pouvoir être maintenue constante pendant une ou plusieurs heures. Il n'y a pas, en général, bénéfice à prolonger plus longtemps le chauffage, pour des motifs tirés de la perméabilité de la silice, qui seront développés plus loin.

Observons que l'appareil de chauffage ici décrit n'exige pas l'intervention d'un fabricant spécial. Chacun peut

le construire soi-même sans difficulté. On a soin d'ailleurs d'envelopper le tube de terre avec de la toile d'amiante. Parfois même on emploie deux systèmes concentriques de cet ordre, pour mieux préserver le tube central contre le refroidissement.

Dans ce cas, le tout doit être renfermé dans un gros tube de tôle, de 12 à 15 centimètres de diamètre. On dépose tout simplement le système sur des briques. Le tout constitue un ensemble dont la masse est assez considérable pour que la constance de température de la partie centrale soit facile à maintenir.

Le tube de silice fondue, avant d'être introduit dans le gros tube de terre, est entouré par une mince feuille de platine ([1]), de façon à éviter son adhérence avec le gros tube de terre. Malgré tout, si l'on dépasse 1400°, on est cependant exposé à une semblable adhérence entre les feuilles de platine et ce tube de terre.

Le tube de silice fondue commence d'ailleurs à se gonfler, sous la pression des gaz, vers cette température. Si la pression devient trop forte, ce petit tube fait explosion : ce qui rompt en même temps le gros tube de terre et fausse l'appareil. Mais il est facile de le reconstruire soi-même.

(IV). *Refroidissement et extraction des matières.*

Quand l'expérience est terminée, on peut laisser refroidir lentement tout l'appareil. Mais il est souvent préférable de retirer aussitôt le tube de silice fondue et la feuille de platine qui l'entoure, au moyen d'un gros fil de platine fixé autour d'avance.

Ici se présente une circonstance capitale. Le *refroidissement* peut être rendu à peu près *instantané,* en plongeant à l'instant même le tube de silice tout rouge et enveloppé de platine, *conservant le maximum de sa*

([1]) Ne communiquant pas avec le courant électrique.

température, dans une cuve remplie d'eau distillée. Ce tube résiste bien dans ces conditions : ce qui permet de discuter certains problèmes importants de Mécanique chimique.

(V). *Récolte des gaz et autres produits.*

On examine d'abord avec soin le tube de silice fondue et son contenu, sans l'ouvrir; au besoin, avec le concours de la loupe ou du microscope, afin de vérifier s'il ne s'est produit ni trou ni fissure.

Gaz.

Les gaz doivent être recueillis sur le mercure, puis mesurés et analysés. A cette fin, on prend à la main le tube de silice refroidi, on le tient immergé dans une grande cuve à mercure, la pointe en bas, et l'on casse cette pointe dans sa partie effilée, avec précaution, à l'aide d'une pince à mors tranchants. Le mercure s'élève peu à peu dans le tube, jusqu'à une certaine hauteur, qui dépend de la pression originelle et du volume des gaz de nouvelle formation. On retourne alors le tube avec précaution, sur la cuve même, la pointe étant aussitôt engagée dans l'orifice d'une large éprouvette pleine de mercure. Cette opération doit être exécutée sans que la pointe soit extraite à aucun moment de la profondeur de la cuve, et mise en contact avec l'air, et en évitant, avec le plus grand soin, de perdre aucune bulle gazeuse. Cela fait, à l'aide de secousses méthodiques et prolongées, on fait passer peu à peu la totalité des gaz inclus dans le tube jusque dans l'éprouvette supérieure : ce qui exige un peu de patience.

On reprend le tube qui vient ainsi d'être rempli de mercure et l'on mesure ce dernier soit en poids, soit en volume : de façon à déterminer la capacité exacte du tube (sauf, bien entendu, celle de la très petite pointe cassée, que l'on néglige).

D'autre part, on mesure le gaz extrait : ce qui s'exécute à l'aide de petits tubes gradués, de 5^{cm^3} ou de 2^{cm^3}, divisés

très exactement en centièmes de centimètre cube, et permettant d'apprécier les millièmes. J'ai décrit ailleurs le mode de construction et de graduation rigoureux de ces tubes (1).

On procède enfin à l'analyse exacte des gaz :

Détermination d'acide carbonique CO^2; d'oxygène O; d'oxyde de carbone CO; de gaz combustibles (hydrogène H, formène CH^4, oxyde de carbone CO) et d'azote Az, etc., le tout par les procédés connus.

Corps solides.

Quant aux matières préexistantes, telles que le diamant, ou formées pendant l'expérience, telles que le carbone séparé des carbures d'hydrogène, etc., elles sont extraites du tube, soit au moment du jaugeage au mercure, soit après, et étudiées.

Dans certains cas, on a exécuté une expérience de chauffage simultanée sur deux tubes de silice fondue, placés dans un même gros tube de terre : l'un est destiné à l'étude des gaz, l'autre à celle des solides, sans aucun contact du mercure.

III. — Perméabilité des vases de silice fondue.

L'emploi des vases de silice fondue révèle un phénomène qui en complique singulièrement les applications, à savoir leur perméabilité. En effet, ces vases ne sont pas impénétrables aux gaz et vapeurs; contrairement aux vases de verre, lesquels ne sont pas traversés par la matière pondérable dans les conditions ordinaires (2).

L'observation de ce phénomène a déjà été faite pour l'hydrogène, par M. Villard (*Comptes rendus,* t. CXXXVIII, p. 1033) et par MM. Jacquerod et Perrot pour l'hélium

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.,* 6e série, t. XIV, 1888, p. 279.

(2) Sauf les cas, non encore bien éclaircis, des rayons cathodiques, et de l'électrolyse des diélectriques, et sauf les réserves résultant des expériences consignées ici p. 164 et suivantes

(*Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 789); cela même au-dessous du rouge.

J'ai reconnu qu'il en est de même, quoique à un moindre degré, pour l'azote et l'oxygène, et j'ai observé la marche des échanges entre les gaz engendrés à l'intérieur de tubes de silice fondue et les gaz atmosphériques, dans certaines conditions dignes d'intérêt. Je vais donner le détail de quelques-unes de mes observations.

Tous les tubes dont il va être question ont été chauffés dans une atmosphère d'air atmosphérique, sous la pression normale. Ils avaient été soumis à l'action de la trompe à mercure, de façon à y faire pénétrer les gaz mis en expérience sous une pression exactement connue, mais sans y introduire la moindre trace de ce métal sous forme liquide.

(I) *Hydrogène.* — Débutons par une expérience prolongée, exécutée à la température ordinaire, dans le vide barométrique.

Une ampoule renfermant quelques centimètres cubes d'hydrogène pur, scellée sous la pression ordinaire, a été introduite dans le vide d'un baromètre.

Un baromètre conjugué, sans ampoule, était juxtaposé sur la même cuve à mercure, dans l'atmosphère du laboratoire. Pendant 18 jours, on n'a pu constater aucune différence de hauteur du mercure, comparée entre les deux instruments.

On a enfoncé ensuite verticalement, dans une cuvette profonde de 1^m et remplie de mercure, le baromètre qui contenait l'ampoule, sans la briser; puis on a ouvert, sous le mercure, un petit robinet de verre soudé, qui le terminait. Or on n'a pas recueilli ni aperçu la moindre trace de gaz.

Il résulte de ces observations que l'hydrogène ne transpire donc pas, d'une façon appréciable, dans ces conditions de durée, de température et d'épaisseur de la paroi de silice. On donne plus loin des expériences faites à 1300°,

où la transpiration de ce gaz est au contraire considérable.

D'après les expériences sur la décomposition de l'ammoniaque, citées plus loin dans un autre Mémoire, cette transpiration de l'hydrogène ne paraît pas encore appréciable, au bout d'une heure, aux températures de 600° et 800°; du moins avec les épaisseurs ($0^{mm},7$ environ), et les constitutions physique et chimique des tubes de silice que j'ai employés.

Au contraire, à 1300°, la transpiration de l'hydrogène est très manifeste, durant la décomposition du gaz ammoniac et durant celle des carbures d'hydrogène.

(II) *Azote et oxygène.* — La transpiration de l'*azote* n'est pas non plus sensible à 800°. Elle doit être faible ou nulle à 1000°, d'après les observations thermométriques de MM. Jacquerot et Perrot (*Comptes rendus,* t. CXXXVIII, p. 1032).

Il m'a semblé opportun d'exécuter des expériences spéciales à des températures plus hautes, sur cette question, ainsi que sur les changements de volume intérieur des tubes de silice, résultant de leur ramollissement calorifique. Voici mes observations :

Un tube a été étiré en pointe fine, et le volume de l'air qu'il contenait à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique actuelle, a été mesuré exactement au moyen de la trompe à mercure : ce qui a fourni $5^{cm^3},45$. Ce volume doit être réduit à $5^{cm^3},35$, en en retranchant celui de la partie capillaire, enlevée au chalumeau au moment du scellement : telle est la capacité initiale.

Le tube ainsi jaugé, sans y introduire de mercure liquide, a été rempli d'air, sous la pression de $0^{m},2815$; puis scellé. Le volume de l'air qu'il contenait alors, réduit à 15° et $0^{m},76$, était $1^{cm^3},97$.

On a porté le tube à 1400°, et on l'a maintenu à cette température pendant 1 heure; on l'a laissé refroidir lente-

ment; puis on l'a relié avec la trompe à mercure. On en a cassé la pointe fine, et l'on a évacué et recueilli le gaz restant. Le volume obtenu a été estimé à un état réduit pareil, soit : $1^{cm^3},58$.

D'autre part, on a laissé ensuite rentrer l'air sous la pression atmosphérique actuelle [1] dans l'ampoule, et l'on a évacué et recueilli cet air comme plus haut; ce qui a fourni la capacité finale : $6^{cm^3},50$.

La capacité s'était donc accrue de $1^{cm^3},15$; soit d'un cinquième environ, par l'effet du gonflement de la silice ramollie, soumise vers 1400° à une pression intérieure presque double de celle de l'atmosphère ambiante.

Cependant le volume réduit des gaz inclus avait diminué de $0^{cm^3},39$, c'est-à-dire de 20 centièmes environ : par l'effet de la transpiration provoquée par cet excès de pression, joint avec les actions osmotiques propres de la paroi sur l'azote et l'oxygène intérieurs.

Les gaz recueillis ont été analysés. Ils renfermaient à l'origine :

	cm³
Azote	1,56
Oxygène	0,41
	1,97

A la fin de l'expérience, la proportion centésimale de l'oxygène dans le mélange n'était plus que de 17,7 centièmes, au lieu de 20,8; dose normale dans l'air atmosphérique. On en conclut pour l'état final :

	cm³
Azote	1,30
Oxygène	0,28
	1,58

En somme, supposons le tube porté de 0° à 1400°. En admettant que sa capacité intérieure fût demeurée la même qu'à la température ordinaire, et qu'aucun gaz ne

(1) Mesurée et sensiblement la même qu'au début.

s'en fût échappé, la pression intérieure se serait élevée à $1^{atm},9$; c'est-à-dire à une valeur presque double de la pression atmosphérique exercée sur ses parois. Mais avec les gaz recueillis à la fin et avec la capacité acquise, supposée demeurée constante après refroidissement, la pression intérieure serait voisine de $1^{atm},2$.

Dans ces conditions et durant l'espace d'une heure à 1400°, la transpiration de l'azote s'est élevée à $0^{cm^3},26$, soit le sixième de son volume initial, et la transpiration de l'oxygène à $0^{cm^3},13$, soit le tiers environ de son volume initial. On peut remarquer que ces effets sont analogues par leur grandeur relative à ceux qu'exercerait l'action dissolvante de l'eau sur l'air atmosphérique. Sans insister sur ce rapprochement, il est permis d'admettre que, à une haute température, l'oxygène traverse la paroi de silice en proportion notablement plus forte que l'azote; la perméabilité de cette paroi pour l'hydrogène étant d'ailleurs beaucoup plus considérable.

(III) *Acide chlorhydrique gazeux.* — Pression initiale $0^{m},3726$.

Le petit tube de silice, entouré d'une feuille de platine, est placé dans un gros tube de porcelaine vernie. Pendant tout le cours de l'expérience, on fait circuler dans ce tube environnant un courant lent d'air, que l'on dirige ensuite à travers un petit récipient contenant quelques centimètres cubes d'azotate d'argent étendu, afin de constater la transpiration des moindres traces de gaz chlorhydrique

600°, 1 heure; 1000°, 1 heure; 1300°, 50 minutes.

Jusque-là on ne constate pas de transpiration appréciable de gaz chlorhydrique.

On ouvre alors le tube de silice sur le mercure et l'on y introduit quelques gouttes d'eau, qui dissolvent entièrement le gaz intérieur : ce qui montre qu'il n'était pas décomposé, ou plutôt qu'il n'avait pas perdu au cours de

l'expérience l'un de ses composants en proportion supérieure à l'autre.

Même expérience, à une température plus haute. Pression initiale $0^m,381$. On met 1 heure 30 minutes pour élever la température jusqu'à 1400°. Le gaz ne transpire pas encore.

Puis on passe de 1400° à 1500° en 20 minutes. On commence à apercevoir un louche dans l'azotate d'argent.

1500°, 25 minutes. Le louche s'accuse de plus en plus. Mais à ce moment le tube ramolli se gonfle et fait explosion.

Ainsi la perméabilité pour le gaz chlorhydrique n'a commencé à être sensible, pour une durée de quelques minutes, qu'entre 1400°-1500°.

Le *gaz acide carbonique* n'a pas manifesté de transpiration bien sensible à 1300°.

(IV) *Gaz ammoniac.* — Pression initiale $0^m,665$, 600°, 1 heure.

Il y a un commencement de décomposition. Mais le rapport en volume entre l'azote et d'hydrogène mis en liberté est celui de 1 : 3; ce qui montre qu'il n'y a pas eu encore transpiration soit du gaz ammoniac, soit de ses éléments, dans ces conditions et sous une épaisseur de paroi égale à $0^{mm},7$. On reviendra plus loin sur l'action subie par le gaz ammoniac à des températures plus élevées.

Voici des faits d'un autre ordre, relatifs à la pénétration des gaz de l'air.

1. *Carbone amorphe* (charbon de fusain purifié par l'action du chlore au rouge, etc.).

Quelques milligrammes ont été déposés dans un tube d'une capacité égale à $5^{cm^3},5$. On a fait le vide à la trompe à mercure, avec la précaution de chauffer le tube sur une flamme, avant de le sceller, afin d'éliminer les gaz occlus. Le vide était alors aussi parfait que possible. On a scellé le tube.

On a maintenu ce tube entre 1300° et 1325°, pendant

une demi-heure. Au bout de ce temps, il a été ramené lentement à la température ordinaire, puis ouvert sur le mercure. Il n'était plus vide, mais renfermait des gaz, exerçant une pression sensible, quoique fort inférieure à la pression atmosphérique; ce qui exclut l'existence d'une communication directe. En fait, le volume de ces gaz, réduit à la pression atmosphérique, représentait seulement 1,5 centième de la capacité intérieure du tube. Ce gaz était formé par :

Az..................................	0,9
CO	0,6
	1,5

L'azote vient de l'air, dont l'oxygène a concouru à former l'oxyde de carbone. Les éléments de l'air avaient donc pénétré par endosmose, au cours de l'expérience.

2. *Carbone amorphe* (charbon de fusain purifié par le chlore) : 9 milligrammes. Capacité du tube : 29^{cm^3}.

On a rempli ce tube d'azote pur et on l'a chauffé pendant quelques instants sur une flamme; puis on a raréfié le gaz, de façon à le réduire à une pression de $0^m,16$, c'est-à-dire au cinquième environ de la pression atmosphérique; on opérait avec la trompe à mercure.

On a scellé, puis chauffé à 1300° pendant 1 heure. La pression intérieure aurait dû s'élever dans ces conditions à $1^{atm},3$ environ. Elle avait gonflé le tube ramolli.

Après refroidissement, on l'a ouvert sur le mercure. Le volume du gaz extrait, réduit à la pression atmosphérique, était $7^{cm^3},3$, c'est-à-dire notablement supérieur au cinquième du volume initial ($6^{cm^3},0$). Ce gaz était formé d'azote (82 centièmes) et d'oxyde de carbone (18 centièmes). Comme contrôle, on avait pris soin, lors de la raréfaction initiale, de recueillir une prise de l'azote mis en expérience sur le trajet de la pompe : d'après analyse ultérieure, ce gaz ne contenait pas trace d'oxygène.

La formation de l'oxyde de carbone, ainsi que l'accroissement de volume du gaz, attestent la pénétration de l'oxygène par endosmose.

3. *Oxygène pur* (vérifié) introduit dans un tube jaugeant 4 centimètres cubes.

Au début, on l'a réduit à une pression moitié de la pression atmosphérique; puis on a scellé le tube et on l'a chauffé à 1300°, pendant 1 heure et demie.

Au bout de ce temps, le tube a été ouvert sur le mercure. Le gaz contenait 3 centièmes d'azote, entré par endosmose.

4. *Hydrogène.* — J'ai exécuté plusieurs expériences avec des tubes contenant de l'hydrogène; expériences confirmatives de celles citées plus haut. Je citerai seulement la suivante :

Hydrogène pur; pression initiale $0^{m},152$; la pression atmosphérique étant 0,751. Capacité du tube : 5^{cm^3}.

1300°. 1 heure.

Gaz final extrait : $0^{cm^3},68$ sous la pression atmosphérique (au lieu de $1^{cm^3},0$ volume initial réduit). Le gaz final contenait (d'après combustion eudiométrique) : $Az = 0^{cm^3},12$.

Il résulte de ces nombres que : sur 100 volumes d'hydrogène, 44 ont disparu (par transpiration, ou action de l'oxygène) et il a pénétré 12 volumes d'azote. Il ne restait dans le tube que la moitié environ de l'hydrogène initial.

5. Avec l'*acide carbonique*, la pénétration de l'azote dans le tube chauffé à 1300° a été très faible.

6. La pénétration de l'oxygène dans l'*azote* a été trouvée douteuse.

L'étude des carbures d'hydrogène a donné lieu à des observations très intéressantes, qui seront exposées dans un autre Mémoire. Je me bornerai à en signaler ici quelques-unes, relatives à la transpiration de l'hydrogène et à la pénétration progressive de l'oxygène de l'air.

La naphtaline a été choisie, à cause de sa grande stabilité, et le formène, à cause de la simplicité de sa composition.

7. *Naphtaline*, $0^g,051$, placée dans un tube vide d'air. Capacité du tube 5^{cm^3} environ. On l'a chauffé à 1300°. Le tube a fait explosion : ce qui s'explique en raison du volume considérable, occupé tant par la vapeur de naphtaline que par l'hydrogène résultant de sa décomposition.

8. *Naphtaline*, $0^g,021$. Tube vide d'air.

Capacité : 4^{cm^3} environ.

1300°. 1 heure.

Le tube a résisté. Il s'est trouvé rempli de carbone, en partie brillant, en partie pulvérulent. Ce carbone ne contenait plus de naphtaline. Si tout l'hydrogène avait été mis en liberté ($0^g,0013$ équivalent à 14^{cm^3} environ à froid), la pression à 1300° aurait dû s'élever à près de 17 atmosphères et le tube faire explosion. Loin de là : au moment où il a été ouvert sur le mercure, sous l'influence de l'ébranlement produit par le broiement de la pointe et la variation brusque de pression, provenant du grand excès de la pression atmosphérique sur la pression intérieure des gaz, le tube s'est écrasé, ou plutôt divisé en longs fragments ; de dimension et de forme d'ailleurs bien différentes de ceux qu'aurait produits une explosion.

Le gaz extrait dans ces conditions, réduit à la pression atmosphérique, s'élevait seulement à $0^{cm^3},18$ (au lieu de 14^{cm^3} fournis par le carbure), dans une capacité de 4^{cm^3} et il renfermait :

Azote	0,15
Hydrogène	0,03
	0,18

Ces faits montrent que la décomposition de la naphtaline en éléments, depuis la température ordinaire jusqu'à 1300° et pendant le maintien à 1300°, n'a pas eu lieu rapidement,

mais peu à peu, et pendant un temps assez notable, durant lequel l'hydrogène a transpiré peu à peu, en brûlant au dehors. Il a pénétré dans le tube un peu d'azote, dont le mélange avec un peu d'hydrogène restant ne représentait guère à froid que le vingtième de la capacité du tube.

Le *formène pur* a donné lieu à des observations analogues et plus caractéristiques encore. Voici deux expériences.

9. Pression initiale $0^m,373$; moitié de la pression atmosphérique. Capacité du tube : $4^{cm^3},5$.

1300°-1325°. 1 heure.

Le tube est rempli de carbone feuilleté et enduit pulvérulent.

Volume gazeux final réduit : $2^{cm^3},97$; c'est-à-dire supérieur au volume initial réduit : $2^{cm^3},25$.

Ce gaz est sensiblement exempt d'oxyde de carbone. Il renferme :

Hydrogène	2,72
Formène	0,05
Azote	0,20
	2,97

D'après la pression initiale du formène, on aurait dû obtenir $4^{cm^3},50$ d'hydrogène. D'où il résulte qu'un tiers environ de l'hydrogène a transpiré, ou a été brûlé; le formène ayant presque complètement disparu.

10. *Formène pur*. — Pression initiale $0^m,360$. Capacité du tube : $4^{cm^3},0$.

Le tube, porté jusqu'à 1100° dans l'espace d'une demi-heure environ, a été refroidi et retiré, sans l'ouvrir. Il était rempli de carbone libre, comme ci-dessus.

Le lendemain, il a été réchauffé pendant 1 heure et porté à 1300°, puis maintenu 1 heure à cette température.

Après refroidissement, le tube était redevenu blanc et transparent, sans conserver trace de carbone.

J'avais pensé d'abord que le tube perforé avait laissé pénétrer, par quelque fêlure, l'air directement, lequel avait brûlé le carbone. Mais l'examen approfondi du tube a fait tomber cette hypothèse. En effet, en l'ouvrant sur le mercure 2 heures après, on a trouvé que la pression y était à peu près la moitié de la pression atmosphérique (c'est-à-dire voisine de celle du début); ce qui exclut la possibilité d'une perforation, qui aurait dû rétablir l'équilibre de pression avec le dehors pendant la longue durée du refroidissement et de la conservation consécutive, qui a précédé l'analyse.

Il contenait alors $2^{cm^3},12$, formés principalement d'azote, avec un peu d'oxygène et d'acide carbonique.

Il résulte des faits exposés que les gaz de l'air avaient pénétré peu à peu par endosmose, pendant la seconde période de l'expérience.

2 volumes de formène, ou plutôt le carbone et l'hydrogène correspondants, ont ainsi été brûlés peu à peu, tant au dehors du tube que dans son intérieur, aux dépens de l'oxygène de l'air. On voit par là qu'*il ne convient pas de prolonger indéfiniment le chauffage des vases de silice fondue.*

Ces faits montrent que la silice fondue (puis solidifiée) se comporte, jusqu'à un certain point, vis-à-vis des gaz, à la façon d'une membrane animale, susceptible d'endosmose et d'exosmose. La marche de ces phénomènes dépend de l'épaisseur de la paroi;

de son ramollissement;

de l'adhérence à cette paroi du carbone, ou des autres produits solides de la réaction;

de la dose d'alcali uni à la silice;

des températures successives traversées;

et de la durée de chacune d'elles;

enfin de l'opposition qui existe entre la composition constante de l'air extérieur et les variations de la composi-

tion des gaz, résultant des réactions graduelles de l'oxygène sur les corps combustibles (hydrogène et carbone); c'est-à-dire de la composition et de la tension variables des gaz intérieurs.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

PERMÉABILITÉ DES VASES DE VERRE;

Par M. BERTHELOT.

I.

Les observations que j'ai faites sur les vases de silice fondue ou quartz (publiées dans les séances de l'Académie des Sciences du 27 mars, du 3 avril, du 1er mai. *Voir* le Mémoire précédent) m'ont conduit à examiner la perméabilité du verre, silicate amorphe, susceptible de se ramollir comme le quartz sous l'influence d'une élévation de température, avant de fondre, et en passant par des états comparables à ceux du caoutchouc ou des colloïdes solidifiés.

On sait d'ailleurs que l'état colloïdal est souvent transitoire : les colloïdes, aussi bien que les précipités amorphes, se changeant peu à peu en cristaux.

Le verre maintenu pendant longtemps à une température un peu inférieure à celle de sa fusion devient opaque (porcelaine de Réaumur) et se dévitrifie.

La silice fondue se modifie aussi à la longue, dans ces conditions; et elle se dévitrifie beaucoup plus rapidement, lorsqu'on la chauffe au chalumeau oxyacétylénique, dont la température est assez haute pour la volatiliser.

Cependant M. Lacroix, professeur au Muséum, dans l'examen qu'il a bien voulu faire de mes échantillons de quartz fondu, a reconnu qu'ils ne présentaient pas de cristallisation, après avoir subi mes essais de quelques

heures. Celle-ci ne s'y développait (tridymite?) qu'au bout d'un temps beaucoup plus considérable.

Quoi qu'il en soit, ces changements du quartz et du verre sont encore peu sensibles pendant la durée limitée du temps suffisant pour manifester la perméabilité des tubes de silice et des tubes de verre.

La perméabilité du verre, aussi bien que celle de la silice ramollie, est de l'ordre de celle des parois qui manifestent des propriétés osmotiques. Elle se manifeste nettement pendant une période, au cours de laquelle elle ne résulte pas de l'existence de trous ou de fissures visibles, ou de cristallisation ou structure interstitielle spéciale, perceptible au microscope; quoique cette cristallisation puisse se produire plus tard si l'échauffement est très prolongé. Ce qui prouve d'ailleurs d'une façon catégorique le caractère osmotique du phénomène, c'est qu'après le refroidissement lent de mes tubes la pression des gaz intérieurs a été souvent trouvée réduite à moitié, souvent au tiers et même au quart de la pression atmosphérique extérieure, lorsque j'en ai cassé la pointe sous le mercure. Cette constatation a été faite notamment sur des tubes conservés après chauffage et maintenus à la température ordinaire pendant plusieurs jours. Elle a été contrôlée par quelques essais, avec des tubes pourvus au contraire d'une fissure visible, même presque imperceptible (p. 171). Au moment de leur ouverture, après refroidissement, on a pu constater que la pénétration progressive de l'air extérieur avait rétabli dans de pareils tubes la pression atmosphérique.

Il s'agit donc bien d'une perméabilité osmotique, comparable à celle qui a lieu à travers la paroi du caoutchouc, ou des membranes animales. Cette pénétration s'exerce surtout lorsque la silice fondue, ou le verre, est ramolli par la chaleur et aminci, par l'effet d'une pression des gaz intérieurs supérieure à la pression atmosphérique. L'état de mollesse de la matière était tel, dans mes essais,

que le réseau entrecroisé des fils d'une toile d'amiante, entourant le tube de verre, s'y imprimait fortement. C'est ce que montrent plusieurs de ces tubes, que j'ai conservés ; lesquels cependant n'ont été nullement perforés et dont la paroi, examinée au microscope, est demeurée absolument continue.

Un tube de quartz ou de verre, ainsi chauffé jusqu'à ramollissement, avec développement d'une pression intérieure supérieure à la pression atmosphérique, tend à se gonfler sous l'effort de cette pression intérieure, jusqu'à ce qu'il prenne une capacité telle que cette pression approche d'équilibrer la pression atmosphérique extérieure. Toutefois, la température n'étant pas uniforme dans le procédé de chauffage, l'épaisseur de la paroi amincie peut varier entre des limites fort étendues, telles que $0^{mm},15$ à $0^{mm},22$ sur un point et $0^{mm},72$ à $0^{mm},74$ sur un autre, pour un même tube.

Dans les cas où la pression intérieure des gaz, à la température du ramollissement, demeure inférieure à la pression atmosphérique ambiante, le tube, au contraire, tend à s'aplatir, en diminuant de capacité, jusqu'à équilibre entre la pression intérieure et la pression extérieure.

Si l'on a fait le vide dans le tube avant de le chauffer, on observe qu'il s'aplatit complètement, au moment du ramollissement, et il peut même se produire une adhérence entre les parois intérieures.

Disons encore qu'au bout de 2 heures de chauffe, vers 600° à 650°, le verre blanc des tubes fermés par un bout n'est pas encore devenu laiteux et dévitrifié ; tandis que le verre d'Iéna, quoique moins fusible et plus épais, se modifie beaucoup plus rapidement, lorsqu'il est maintenu vers 800°.

On sait que le mot *verre* désigne un grand nombre de variétés différentes. Je me suis borné à en examiner deux spécialités usitées dans les laboratoires, savoir :

1° Le verre blanc des tubes à essais ordinaires fermés par un bout. Ce verre commence à se ramollir vers 550°

et il devient très plastique vers 650°, tout en résistant encore à des pressions intérieures surpassant de près d'une demi-atmosphère celle du milieu ambiant. J'ai signalé tout à l'heure les variations de son épaisseur, sans rupture. Les tubes que j'ai mis en œuvre ont présenté avant chauffage une épaisseur comprise entre $0^{mm},5$ et 1^{mm}.

Ce verre blanc donne lieu dès 550° à une certaine déperdition d'hydrogène, comme il va être dit.

Je rappellerai au contraire que les variétés dites de *verre dur* ne se déforment nullement à 550° et ne laissent pas transpirer les gaz à cette température, ainsi qu'il résulte des mesures prises avec mon petit thermomètre à gaz (*Essai de Mécanique chimique,* t. I, p. 300). En effet le point zéro de cet instrument se retrouve constant après un échauffement de ce genre.

2° Le verre spécial, moins fusible, désigné sous le nom de *verre d'Iéna*. Le ramollissement de ce verre devient bien sensible entre 700° et 750°, et il peut être maintenu pendant plus d'une heure entre 800° et 810° sans rupture. Les tubes fournis par le commerce étaient plus épais que les tubes de verre blanc précédents : soit 2^{mm} à $2^{mm},2$. Après chauffage, les parties gonflées offraient une épaisseur réduite vers $0^{mm},95$ à $1^{mm},10$.

3° Le verre plombeux, dit *cristal,* est, au contraire, fusible à une température plus basse que le verre blanc; mais la réduction du plomb qu'il renferme par l'hydrogène et divers autres gaz m'a détourné de son emploi.

Dans les expériences faites avec la trompe à mercure, pour remplir ou évacuer les tubes de verre ou de quartz, on *doit éviter avec soin l'emploi des tubes de caoutchouc;* à cause de leur perméabilité osmotique aux gaz atmosphériques et à cause aussi des traces d'humidité et de vapeurs hydrocarbonées qu'ils sont susceptibles d'absorber rapidement au contact de l'atmosphère et d'introduire ensuite dans les gaz qui les traversent.

II.

Voici la liste de mes expériences, exécutées cette fois toujours avec refroidissement lent, à cause de la fragilité du verre.

A. VERRE BLANC DES TUBES A ESSAIS.

Hydrogène.

(1). *Hydrogène.*

Pression initiale $0^m,364$. 1 heure : 525°-550°.

Capacité initiale du tube : $6^{cm^3},3$. Après chauffage : $6^{cm^3},5$.

Volume du gaz initial, réduit à 15°, sous la pression normale : $2^{cm^3},95$.

Volume du gaz final, de même réduit : $2^{cm^3},94$.

Ainsi pas de variation sensible de la quantité de gaz jusqu'à 550°.

(2). *Hydrogène.*

Pression initiale $0^m,3545$. 2 heures : 575°-600°.

Capacité initiale : $6^{cm^3},6$. Après chauffage : $8^{cm^3},4$. Accroissement : 27 pour 100.

Volume du gaz initial (réduit à 15°) : $3^{cm^3},12$.

Volume final (réduit) : $2^{cm^3},59$.

Le dernier gaz renfermait moins d'un centième d'azote.

La perte d'hydrogène, réduite à une même pression et température, est $0^{cm^3},53$; c'est-à-dire 17 pour 100.

(3). *Hydrogène.*

Pression initiale $0^m,424$. 1 heure : 600°. Quelques minutes : 650°.

Capacité initiale : $5^{cm^3},3$. Après chauffage : $9^{cm^3},7$. Accroissement : $4^{cm^3},4$ ou 83 pour 100.

Volume du gaz initial (réduit) : $2^{cm^3},99$.

Volume final : $2^{cm^3},65$.

Azote : $0^{cm^3},11$ (mesuré après combustion eudiométrique).

Perte d'hydrogène : $0^{cm^3},34 + 0^{cm^3},11 = 0^{cm^3},45$; soit 15 pour 100.

Il y a eu pénétration d'azote simultanée (provenant de l'air).

Oxygène.

(1). *Oxygène.*

Pression initiale $0^m,374$, 2 heures : 575°-600°.

Capacité initiale : $6^{cm^3},9$; finale : $10^{cm^3},3$.

Volume du gaz initial : $3^{cm^3},42$. Gaz final : $3^{cm^3},40$.

Transpiration à peu près nulle à cette température.

(2). *Oxygène.* — Expérience simultanée. Gaz initial : $2^{cm^3},97$; final : $2^{cm^3},96$. Même conclusion.

(3). *Oxygène.* — Pression initiale $0^m,391$. 2 heures à 650°. (Tube non jaugé).

	cm³
Volume du gaz initial....................	4,05
» final....................	3,78
Azote..................................	0,055
Perte d'oxygène.........................	0,32 ou 8 pour 100

Donc il y a transpiration sensible à 650°.

Carbone.

(1). *Carbone. Charbon de bois :* $0^g,010$. — Dans un tube vide d'air, — 600°-625° : 1 heure.

Le tube est complètement aplati par l'accollement de ses parois et il ne renferme aucun gaz. Le charbon est intact.

(2). *Carbone. Graphite :* $0^g,010$. — Expérience simultanée.

Même résultat négatif.

Oxyde de carbone.

(1). Pression initiale $0^m,413$. 2 heures : 625°-650°. Capacité initiale : $6^{cm^3},8$. Capacité finale : $11^{cm^3},6$.

Volume initial du gaz (réduit)......................	$3^{cm^3},68$
» final » »	$3^{cm^3},60$

Ce dernier renferme :

CO^2	0,08
Azote	0.21

Perte de CO : 0,37 ou 10 pour 100, dont 2 brûlés.

D'après ces données, l'azote et l'oxygène de l'air ont pénétré, suivant le rapport de 4:1 sensiblement.

B. Verre d'Iéna.

Hydrogène.

(1). Pression initiale $0^{m},354$. Une demi-heure à 700°.

Pas de déformation apparente.

Puis on continue de chauffer le même tube : 1 heure à 750°-775°.

Capacité initiale : $6^{cm^3},3$; après chauffage : $9^{cm^3},8$; accroissement : 55 pour 100.

Volume du gaz initial (réduit à 14°)	$2^{cm^3},94$
Volume final	$2^{cm^3},68$

Dans ce gaz, l'analyse constate : azote $0^{cm^3},04$ (introduit par transpiration).

Perte d'hydrogène : $0^{cm^3},26 + 0^{cm^3},04 = 0^{cm^3},30$; soit 10 pour 100, à travers une paroi continue de 1^{mm} d'épaisseur.

(2). Autre pression initiale $0^{mm},473$.

Chauffé simultanément avec le précédent. Capacité initiale : $6^{cm^3},5$; après chauffage : $13^{cm^3},4$, c'est-à-dire doublée.

	cm³
Volume du gaz initial (réduit)	4,05
Volume final	3,60
Dans ce dernier, azote	0,033

Perte d'hydrogène : $0^{cm^3},45 + 0^{cm^3},3 = 0^{cm^3},48$, soit 12 pour 100.

Ce qui concorde avec l'exemple précédent.

Oxygène.

(1). Pression initiale $0^{mm},386$.

1 heure 30 minutes : 790°-820°.

Capacité initiale : $9^{cm^3},79$; finale : $17^{cm^3},7$, presque doublée.

Volume du gaz initial (réduit)	$4^{cm^3},96$
Volume final	$4^{cm^3},96$

Proportion d'azote dans le gaz initial, sur $10^{cm^3},0$: $0^{cm^3},04$, dans le gaz final : $0^{cm^3},04$.

Donc l'oxygène ne transpire pas encore dans ces conditions.

La pression intérieure à la température la plus haute, d'après la capacité acquise, était voisine de la pression atmosphérique extérieure, mais un peu plus forte. L'épaisseur était alors devenue voisine de 1^{mm}.

(2). Autre pression initiale $0^{m},370$.

1 heure 30 minutes : 800°-810°.

Capacité initiale : $11^{cm^3},0$; finale : $16^{cm^3},2$.

Volume du gaz initial.....	renfermant Az = $0^{cm^3},02$
» final.......	» Az = $0^{cm^3},18$

Ces nombres indiquent un commencement de transpiration avec les gaz atmosphériques.

(3). Autre expérience analogue. Pression initiale $0^{m},547$.

2 heures : 800°-815°.

Capacité initiale : $8^{cm^3},76$; finale : $20^{cm^3},0$.

Volume du gaz initial réduit à 15° : $6^{cm^3},23$.

Le tube s'est fissuré, au niveau d'un fil de platine dont il était entouré sur un point. Après refroidissement, les gaz intérieurs étaient en équilibre avec l'atmosphère, en raison de cette fissure.

L'analyse indique alors : azote, 13,20; oxygène, 6,80; rapports 66,6 : 33,4.

D'où il résulte qu'il restait dans le tube un excès dû à l'oxygène initial. En admettant que la fissure se soit produite au moment où la pression intérieure était la plus forte ($1^{atm},55$ environ), il a dû sortir $2^{cm^3},15$ d'oxygène (réduit à 15°), et rester $4^{cm^3},08$ de ce gaz.

D'autre part, l'air, ayant pénétré en masse par la fissure *pendant le refroidissement*, aurait introduit, d'après la dose d'azote trouvée, $3^{cm^3},45$ d'oxygène.

D'après ces données, le résidu observé de l'oxygène initial serait $6,80 - 3,45 = 3,35$, au lieu de $4,08$.

Il aurait donc transpiré, soit avant la fissure, soit après, $0^{cm^3},63$, c'est-à-dire un dixième environ : résultat qui ne saurait être donné que comme une simple indication et sous toute réserve, à l'appui d'ailleurs de l'expérience (2).

En tout cas, vers 800°-820°, avec le verre d'Iéna, nous serions vers la limite où commence la transpiration de l'oxygène, sous une épaisseur voisine de 1^{mm} et une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Carbone.

(1). *Charbon de bois.* — $0^g,010$. On opère dans le vide. 2 heures : 775°-800°. Capacité initiale : 8^{cm^3}.

Tube complètement aplati par l'accolement des parois opposées. Pénétration de gaz nulle. Charbon inaltéré.

(2). *Carbone. Graphite.* — $0^g,010$. Expérience simultanée. Résultat pareil.

Oxyde de carbone.

Pression initiale : 0,5465. 1 heure : 800°-810°.

Capacité initiale..............	$9^{cm^3},43$	Finale...	$20^{cm^3},3$
Volume du gaz initial réduit...	$6^{cm^3},73$	Final....	$6^{cm^3},50$

Le gaz final contenait :

Acide carbonique....................................	traces
Azote...	$0^{cm^3},08$
Or, le gaz initial renfermait sur $10^{cm^3},0$: azote.......	$0^{cm^3},03$

Il a donc pénétré un peu d'oxygène, qui s'est changé en acide carbonique, et un peu d'azote ; comme avec le verre blanc.

Il résulte de ces expériences que la paroi des vases de verre, aussi bien que la paroi des vases de silice fondue, est perméable aux gaz, lorsqu'ils sont maintenus à une température de ramollissement. Ils deviennent ainsi susceptibles d'échanger, par voie osmotique, les gaz qu'ils renferment avec les gaz atmosphériques : phénomène qui se trouve réalisé dans des conditions où ils conservent une continuité et une élasticité comparables à celles d'une paroi de caoutchouc, ou d'une membrane colloïdale, gonflée par une pression gazeuse intérieure.

L'intervention dans les phénomènes courants de la Chimie et de la Physique de semblables phénomènes n'a guère été soupçonnée jusqu'ici. Mais désormais, en fait, la pénétration et la dissipation des gaz, intérieurs ou extérieurs aux vases réputés clos, tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, l'hélium, les émanations des corps radioactifs, etc. devront être suspectées, toutes les fois que les vases de verre, de silice, de terre, de porcelaine *même vernissée,* auront été portés à une température voisine de leur ramollissement : ce qui arrive, par exemple, dans les analyses organiques, dans la réduction des métaux par l'hydrogène, dans les mesures des hautes températures au moyen des thermomètres à gaz, dans les déterminations de poids atomiques, etc.

RECHERCHES SUR LA COMBINAISON CHIMIQUE. SUR L'EMPLOI DU TUBE CHAUD ET FROID DANS L'ÉTUDE DES RÉACTIONS CHIMIQUES;

Par M. BERTHELOT.

I.

1. On connaît les ingénieuses expériences de H. Sainte-Claire Deville et des savants de son école, à l'aide desquelles ils croyaient pouvoir démontrer l'existence de réactions réalisables à hautes températures, mais dont il ne subsiste aucune trace dans les conditions ordinaires d'un refroidissement lent, par suite de recombinaisons ou décompositions accomplies à des températures intermédiaires. Ces expériences consistent, pour la plupart, dans l'emploi d'un tube métallique, maintenu à basse température par une circulation d'eau intérieure; tandis qu'il est placé au centre d'un tube plus gros de terre ou de porcelaine, chauffé lui-même au sein d'un foyer de hautes températures. Dans l'espace annulaire qui sépare les tubes, circulent des gaz, dont, en raison du ramollissement de la porcelaine, les températures ne doivent guère dépasser 1300° à 1400°.

Cependant, à la surface externe du tube froid intérieur on dépose divers réactifs, tels que la teinture de tournesol, l'iodure de potassium, une feuille d'argent métallique, etc., destinés à caractériser les corps recherchés. Dans d'autres essais, on aspire, par la paroi trouée finement d'un tube poreux et dans son intérieur, subitement refroidi par un courant d'eau, une partie des gaz pour en faire l'analyse.

2. Les constatations matérielles faites par ces habiles observateurs ne sauraient évidemment comporter aucun doute. Mais il en est autrement des conclusions théoriques, relatives à l'existence réelle aux températures éle-

vées, soit de certains corps, soit des réactions chimiques dont on recueille les produits à la température ordinaire.

3. En effet, la préexistence à une haute température de ces produits et la préexistence des réactions constatables à froid ont été admises sans discussion, comme établies par les essais précédents; tandis qu'elles sont contestables, attendu qu'elles reposent seulement sur quelques hypothèses. Il est donc nécessaire de signaler d'une manière explicite ces hypothèses et d'en discuter la réalisation, ce qui n'a pas été fait jusqu'ici. Cependant, cette discussion est d'autant plus utile qu'il ne s'agit pas de systèmes homogènes, maintenus dans toutes leurs parties à une température constante, — comme on le suppose le plus souvent en Thermodynamique, — mais d'un ensemble hétérogène, offrant dans ses différentes régions toutes les températures comprises entre deux limites. Il en résulte que les produits observés peuvent aussi bien avoir été formés vers la température la plus basse, ainsi que je vais l'établir.

En effet, cette préexistence aurait pu et dû être démontrée, soit par des épreuves d'ordre physique, telles que mesures de densité, de réfraction, analyse spectrale, etc., exécutées dans la région maintenue à la température la plus élevée; soit par la persistance des composés supposés produits aux hautes températures, lorsqu'ils ont traversé lentement les régions moins chaudes et ont été soumis à un refroidissement progressif et très lent : comme on le fait par exemple pour l'acétylène et les carbures d'hydrogène, engendrés à haute température, mais dont la reconnaissance ne nécessite pas l'emploi du tube chaud et froid.

Or, pour admettre une semblable préexistence aux hautes températures, il conviendrait d'examiner d'abord pourquoi les mêmes produits ne peuvent pas être constatés dans les conditions d'un refroidissement plus lent : soit parce qu'au cours de ce refroidissement lent ils régénèrent

en sens inverse les substances préexistantes avant l'échauffement (dissociation); soit parce qu'au contraire ils seraient alors peu à peu décomposés, ou transformés, d'une façon complète.

Cette régénération, cette décomposition, cette transformation supposée, exigeant, comme toute action chimique, une certaine durée, aux températures auxquelles elles sont censées effectuées, on a espéré les prévenir, en tout ou partie, par un refroidissement brusque, c'est-à-dire dont la vitesse serait supérieure à celle des transformations finales. Telle est l'hypothèse fondamentale et non démontrée de ce genre d'expériences. Elle peut être vraie pour certains cas, sans l'être d'une façon générale, comme on l'a supposé.

4. La théorie même des phénomènes accomplis dans ces conditions peut être conçue de différentes manières, selon les analogies auxquelles on s'en refère; conceptions qui ne comportent pas d'une manière nécessaire et dans tous les cas la préexistence à haute température des corps observés au contact du tube froid.

1° Ainsi on peut concevoir qu'ils résultent d'un emmagasinement d'énergie, accompli pendant le passage par une portion de l'intervalle compris entre les températures intermédiaires, et correspondant à la différence des énergies calorifiques aux deux températures extrêmes de cet intervalle. C'est en effet là ce qui arrive pour un liquide surfondu, comparé au solide résultant de son changement d'état; ou bien encore pour un corps solidifié, réputé retenir une partie de sa chaleur de fusion [hydrate de chloral notamment (1)].

2° On peut envisager aussi l'existence de deux états distincts, dimorphes ou isomériques, d'un même corps à une même température, états dont l'un correspond à un

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 539.

emmagasinement d'énergie. Tel est, par exemple, le carbone réduit en vapeur vers 3000° par l'arc électrique, dans la synthèse de l'acétylène; comparé au carbone ordinaire solide et polymérisé, qu'il est susceptible de reproduire à de plus basses températures, lequel diffère du carbone gazeux par la perte d'une très forte somme d'énergies.

3° Mais il est une autre théorie qui présente un degré de vraisemblance plus grand et plus général et qui n'avait pas été envisagée jusqu'ici. En effet, l'étude des faits nous oblige à admettre dans un grand nombre de conditions la transformation de l'énergie calorifique en énergie électrique : par ionisation, par effluve, par courant thermo-électrique. Cette transformation résulte, dans les réactions présentes, de la *coexistence des régions froides et des régions chaudes, au sein d'un même système,* et de la chute progressive et continue de température qui a lieu pour les corps qui passent des unes aux autres. Cette transformation aurait lieu avec une intensité toute spéciale au contact de la paroi froide; c'est-à-dire dans la partie du système qui est maintenue à la température la plus basse : c'est donc là que se produirait en réalité la transformation et non aux températures plus hautes.

J'ai déjà exposé ces idées dans un Mémoire publié en 1901 (¹).

5. L'emploi des tubes de silice fondue, comme récipients des gaz, m'a paru offrir des ressources inattendues, pour étudier les problèmes soulevés par les réactions spéciales du tube chaud et froid. En effet, ces vases peuvent être refroidis d'une façon instantanée, depuis 1500° jusqu'à la température ordinaire, en projetant subitement au sein d'un bassin rempli d'eau froide le tube rouge, tout

(¹) *Annales de Chimie et de Physique,* 7ᵉ série, t. XXII, p. 445 et suiv., spécialement p. 455.

entouré d'une enveloppe mince de platine et retiré à l'aide d'un gros fil de platine lié avec cette enveloppe. Dans cette opération l'observation montre qu'il peut n'y avoir ni rupture du tube, ni pénétration d'eau. L'expérience est facile et je n'y ai jamais observé ces accidents, inévitables avec les tubes de verre, de porcelaine ou de terre. Toute la masse, gaz et tube, passe ainsi d'une température à l'autre, aussi subitement que dans le tube chaud et froid, et même avec cette différence que le passage avec le tube métallique intérieur, dans ce dernier cas, s'opère surtout sur la couche gazeuse en contact avec lui, et non sur la masse entière. En outre la paroi du tube siliceux ne se prête pas aussi facilement qu'une paroi métallique aux chutes de potentiel électrique. On doit d'ailleurs tenir compte à cet égard de la feuille de platine, constituant autour du tube une enceinte close, dans laquelle l'électricité peut ne posséder aucune tension.

II. — *Conditions des expériences.*

Toutes mes expériences ont été exécutées *à volume sensiblement constant,* et par conséquent sous une *pression croissante avec la température* en général, ainsi qu'avec le degré de décomposition des gaz composés en particulier. Aucune trace de mercure liquide n'est introduite dans les tubes de silice fondue, pendant leur remplissage au moyen des gaz, à l'aide de la trompe de mercure.

Le chauffage du gros tube de terre ou de porcelaine, qui renferme le tube de silice fondue, est produit, comme je l'ai dit (p. 150), à l'aide d'une large bande de platine, épaisse de $\frac{1}{75}$ de millimètre environ, enroulée en forme d'hélice autour du tube de terre et dans laquelle circule un courant alternatif de 20 à 25 ampères, avec voltage de 80 à 90 volts. Le gros tube de terre renferme le petit tube de silice, scellé au chalumeau, et enveloppé lui-

même complètement par une mince feuille de platine, destinée à la préserver du contact du gros tube.

Je rappellerai encore que les gaz sont introduits dans le tube de silice sous une pression initiale voisine d'une demi-atmosphère, dans la plupart des cas; tandis que leur pression devient double ou triple de celle de l'atmosphère, au moment où la température est le plus élevée. Mais elle retombe subitement à une demi-atmosphère et au-dessous, lorsqu'on plonge les tubes tout rouges dans l'eau, ou lentement, lorsqu'on les laisse refroidir dans l'atmosphère. La pression ainsi abaissée subsiste tandis que ces tubes sont conservés plusieurs heures à froid, avant de les ouvrir sur la cuve à mercure, afin de recueillir les gaz subsistants.

Ces conditions excluent l'hypothèse et la possibilité de toute pénétration directe des gaz atmosphériques au cours des expériences, par fissures ou petits trous, et autrement que par endosmose (p. 165).

J'ai opéré dans les conditions ainsi précisées, toujours entre 1325° et 1425°. Le chauffage n'était pas prolongé au delà de 1 heure à la plus haute température; afin d'éviter autant que possible les effets dus à la perméabilité de la silice.

Dans la plupart des cas, j'ai eu recours au refroidissement instantané; en en comparant parfois les effets à ceux d'un refroidissement lent sur des tubes témoins.

Les opérations portant sur des poids restreints de matière, je me suis attaché à constater les résultats par l'analyse eudiométrique, avec mesures exactes des volumes gazeux à $\frac{1}{200}$ de centimètre cube près ([1]); et par l'emploi de réactifs spécifiques, sensibles à $\frac{1}{500}$ de milligramme de matière, pourvu qu'on ait soin de les employer à une dose qui ne surpasse pas $\frac{1}{10}$ de centimètre cube de liquide. On

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIV, p. 279.

y parvient, en plaçant une petite quantité du réactif sensible dans un vase de verre à fond conique, en y introduisant la fine pointe capillaire du tube scellé et en la rompant avec beaucoup de précautions; de façon à y faire pénétrer lentement 2 à 3 gouttes au plus du réactif, en vertu de la pression réduite des gaz intérieurs. On enlève alors le tube et l'on examine la réaction qui s'y est produite.

On emploie par exemple comme réactifs, sans dépasser ces proportions relatives :

Pour les acides, la teinture de tournesol sensible, telle que 50^{cm^3} équivalent à 1^{mg} d'acide sulfurique; $0^{cm^3},1$ équivalant ainsi à $\frac{1}{500}$ de milligramme.

Pour l'ozone, une solution étendue d'iodure de potassium additionnée d'eau amidonnée filtrée; solution qu'il est facile de rendre sensible au même degré que la précédente.

Pour l'acide azotique, on délaie du sulfate ferreux cristallisé pur, pulvérisé, au moment même, et imbibé d'acide sulfurique concentré, de façon à former une pâte blanche, suffisamment fluide. La sensibilité de 2 gouttes de ce mélange est à peu près la même que ci-dessus.

La présence d'une trace d'acide carbonique est accusée par une gouttelette claire d'eau de chaux.

Pour les carbures d'hydrogène, on recherche d'une part l'acétylène avec une seule goutte ($\frac{1}{20}$ de centimètre cube) de chlorure cuivreux ammoniacal. D'autre part, après élimination dans le gaz transvasé de la vapeur ammoniacale, à l'aide d'une goutte d'acide étendu, on procède à son analyse eudiométrique par combustion.

III.

Voici les expériences que j'ai faites dans ces conditions nouvelles. Elles sont relatives :

A la formation de l'ozone aux dépens de l'oxygène à haute température;

A la formation de l'acide azotique aux dépens de l'oxy-

gène et de l'azote, avec le concours de la vapeur d'eau, à haute température;

A la formation du gaz ammoniac au moyen de ses composants, seuls, ou bien avec addition de gaz chlorhydrique;

A la décomposition de l'hydrogène sulfuré;

A la réunion de l'hydrogène et du carbone, sous les différents états du dernier élément : diamant, graphite, carbone amorphe (*strictement privé d'hydrogène*), et à la décomposition inverse des carbures d'hydrogène, tels que : acétylène, formène, naphtaline;

A l'union de l'azote et du carbone, sous ses différents états : diamant, graphite, carbone amorphe;

A la décomposition inverse de l'azoture de carbone (cyanogène);

Aux relations entre le carbone et l'oxygène, constatées :

Par la réaction du diamant sur l'oxygène,

Par l'action de la chaleur sur l'oxyde de carbone,

Et par l'action de la chaleur sur l'acide carbonique.

1. *Oxygène pur.*

Capacité du tube : $4^{cm^3},0$; pression initiale : $0^m,36$; température : 1 heure pour porter le tube à 1300°, plus 1 heure $\frac{1}{2}$ à 1300°. *Refroidissement instantané.*

Absence absolue d'ozone, à $\frac{1}{500}$ de milligramme près. Le tube renfermait à peu près 3^{mg} d'oxygène sec.

Il résulte de cette expérience que l'ozone ne s'est pas formé sous l'influence d'une haute température. Sa manifestation au moyen du tube chaud ou froid résulte probablement d'une action électrique, exercée au voisinage de la paroi froide (ionisation, effluve, etc.).

Je rappellerai qu'à la température ordinaire on peut former l'ozone par la seule différence de potentiel d'une pile de 5 à 6 volts, agissant à circuit ouvert (1); *a fortiori,* avec courant alternatif et effluve, etc.

---

(1) *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 371.

2. *Azote et oxygène*, à volumes égaux.

(*a*). Gaz saturés d'humidité. Capacité du tube : $3^{cm^3},6$. Pression initiale : $0^m,38$. Température : 1300°-1325°, 1 heure. *Refroidissement instantané.*

Aucune trace d'acide azotique ou azoteux, d'après le réactif ferreux.

(*b*). Autre expérience semblable. Aucune trace d'acide, d'après le tournesol.

(*c*). Autre expérience semblable. *Refroidissement lent.*

On vérifie que le rapport des deux gaz est resté le même.

Il résulte de ces expériences que l'acide azotique ne prend pas naissance à haute température. Je rappellerai qu'il se forme aisément à froid, sous l'influence de l'effluve, ou de l'ionisation des gaz (phosphore).

3. *Carbone et hydrogène.*

(*a*). *Diamant*, en très petits cristaux brillants. Poids : $0^g,0412$. Capacité du tube : $4^{cm^3},2$. Pression initiale : $0^m,40$. 1300°-1325°, 1 heure. — *Refroidissement instantané.*

Ni acétylène, ni trace de carbure d'hydrogène.

D'après l'analyse, les 27 centièmes de l'hydrogène initial avaient transpiré au dehors.

Carbone et hydrogène.

(*b*). *Graphite* purifié par l'acide chlorhydrique bouillant, puis par le chlore gazeux, l'azote et l'hydrogène libres, successivement employés au rouge : $0^g,0341$. Capacité du tube : $2^{cm^3},9$. Pression initiale : $0^m,38$. Température : 1300°-1325°. 1 heure. — *Refroidissement instantané.*

Aucune trace de carbure d'hydrogène.

D'après l'analyse, 40,7 centièmes de l'hydrogène initial ont transpiré.

Carbone et hydrogène.

(*c*). *Charbon amorphe*, purifié comme ci-dessus avec

un soin extrême. Poids : $0^{g},018$. Capacité du tube : $4^{cm^3},2$. Pression initiale : $0^{m},36$. Température : 1300°-1325°. 1 heure. — *Refroidissement instantané.*

Ni acétylène, ni trace de carbure d'hydrogène.

Hydrogène transpiré : 27 centièmes.

Il résulte de ces expériences que le carbone, sous les trois formes de diamant, de graphite, de carbone amorphe *bien purifié,* ne s'unit pas à l'hydrogène à 1325°, sous la seule influence de la chaleur.

Observations sur la combinaison directe du carbone pur avec l'hydrogène.

J'ai fait depuis 50 ans de nombreux essais, dans des conditions très diverses, pour combiner le carbone amorphe avec l'hydrogène, par la seule influence de l'échauffement au rouge vif. Or, *je n'ai jamais pu constater rigoureusement cette combinaison, toutes les fois que le carbone a été absolument privé d'hydrogène, et d'azote combinés, ainsi que d'alcalis et de fer.*

Observons que cette purification exige une *action très prolongée* du chlore, à haute température, exécutée sur de *petites quantités* de matière *pulvérisée,* quelques grammes au plus. On chasse ensuite l'excès de chlore par un courant d'azote, suivi d'un courant d'hydrogène; la purification complète de quantités un peu notables de carbone d'origine organique et de gros morceaux est toujours incertaine.

Au contraire, l'union de l'hydrogène avec le carbone, quel qu'en soit l'état à froid, a lieu immédiatement sous l'influence de l'arc électrique vers 3000°. Dans cette circonstance, l'action propre de l'électricité concourt avec l'*état gazeux du carbone,* état qui communique à cet élément une énergie très supérieure à celle du carbone solide et suffisante pour rendre la combinaison exothermique. J'ai insisté ailleurs et à diverses reprises sur ces conditions.

Rappelons, en outre, que, d'après mes expériences, sur le trajet de l'étincelle électrique, il y a équilibre entre

l'acétylène et ses éléments; ce qui n'a pas lieu lorsqu'on opère avec la chaleur seule.

4. *Décomposition inverse des carbures d'hydrogène* par la chaleur seule, dans des tubes de silice fondue.

(*a*). *Acétylène*. — Pression initiale : $0^m,39$. Capacité du tube : $4^{cm^3},2$. Température : 1307°-1325°, 1 heure.

Il ne subsiste pas trace d'acétylène. Le tube est rempli par un charbon noir et brillant.

Volume du gaz final : $1^{cm^3},52$. Composition :

H	1,15
CH^4	0,06
CO	0,12
Az	0,19

D'après la composition initiale, près de la moitié de l'hydrogène a transpiré. Il a pénétré de l'azote et de l'oxygène, lequel a formé de l'oxyde de carbone.

(*b*). *Formène pur*. — Pression initiale : $0^m,37$. Capacité du tube : $4^{cm^3},5$. Température : 1300°-1325°, 1 heure.

Volume réduit du gaz initial : $2^{cm^3},25$.

Charbon déposé en enduit pulvérulent et adhérant au vase; un peu brillant.

Volume observé du gaz final : $2^{cm^3},97$.

Composition du gaz final :

H	2,72
CH^4	0,05
Az	0,20

Il n'y a pas d'acétylène.

D'après la composition initiale, on aurait dû trouver $H = 4^{cm^3},4$. Près de la moitié a donc transpiré.

(*c*). *Naphtaline*. — $0^g,021$. Espace vide. 1300°-1325°. 1 heure. Carbone précipité. L'expérience a été décrite plus haut (p. 61). Presque tout l'hydrogène avait transpiré par une action progressive, et l'azote avait pénétré. Il n'y avait plus de carbure gazeux appréciable.

Une trace de formène subsistait dans les expé-

riences (*a*) et (*b*); sans doute à cause du temps nécessaire pour sa décomposition complète, non terminée au bout de 2 heures de chauffe, dont 1 heure à 1325°. Mais la perméabilité du vase par les gaz atmosphériques n'a pas permis de prolonger davantage l'expérience.

5. *Carbone et azote.*

(*a*). *Essais de combinaison.* — Les expériences ont été faites avec l'azote pur et le carbone sec, sous ses trois états de *diamant, graphite, carbone amorphe bien purifié d'hydrogène et d'azote combinés et de métaux alcalins ou autres.* Il ne s'est formé dans les trois cas aucune trace de cyanogène. La dernière expérience a porté sur un tube jaugeant 29^{cm^3}, rempli à froid sous une pression d'un quart d'atmosphère.

Je rappellerai que, sous l'influence de l'arc électrique, on obtient aisément de l'acide cyanhydrique, avec l'azote et le carbone *contenant de l'hydrogène,* ou simplement de l'eau, présente dans le carbone ou dans les gaz initiaux. Mais, *avec des éléments absolument exempts d'eau et d'hydrogène libre ou combiné, ainsi que de métaux alcalins ou autres, je n'ai pas observé de cyanogène.*

D'autre part, l'étincelle électrique décompose entièrement en éléments ce même cyanogène *bien sec,* en opérant sur du mercure bien sec; contrairement à ce qui arrive avec l'acétylène, qui donne lieu à des phénomènes d'équilibre.

Décomposition inverse de l'azoture de carbone. — (*b*). On a rempli le tube de silice avec du cyanogène sec et pur. Capacité du tube voisine de 30^{cm^3}. Pression initiale : $0^m,38$.

Température : 1425°, 1 heure.

Le tube ramolli s'est un peu gonflé. Il est rempli de carbone brillant, lequel ne contient pas trace de graphite véritable, d'après vérification ultérieure ([1]).

([1]) C'est-à-dire qu'il n'a pas fourni trace d'oxyde graphitique.

Voici l'analyse des gaz recueillis :

	cm³
Volume total..................	14,4
Cyanogène inaltéré............	0,3
Azote.........................	14,1

Il y avait donc eu décomposition du cyanogène; sauf une trace, qui aurait exigé un temps plus long pour disparaître.

(c). *Cyanogène décomposé par une action plus rapide.* — Un courant de ce gaz sec a été dirigé lentement et d'une façon continue à travers un tube de porcelaine, porté à 1400°. A un certain moment, on a recueilli les gaz dégagés. Ils entraînaient en dose notable une poussière grise de paracyanogène; ce qui montre que la condensation moléculaire du cyanogène était assez active dans ces conditions.

Gaz recueilli pendant 10 minutes : 200$^{cm^3}$.

Sur 100 volumes il renfermait :

Cyanogène......................	37
Azote..........................	63

On a laissé la température tomber de 1400° à 1000°, pendant 10 minutes. On a recueilli pendant ce temps : 100$^{cm^3}$ de gaz renfermant :

Cyanogène......................	93
Azote..........................	7

Pendant les 15 minutes suivantes, la température a baissé de 1000° à 500°. On a recueilli pendant ce temps 80$^{cm^3}$ de cyanogène sensiblement pur.

Il résulte de ces données que le cyanogène résiste pendant un temps relativement long à une température inférieure à 1000°. A 1400° même, sa décomposition est encore assez lente.

En définitive, le cyanogène résiste mieux que l'acétylène à une *influence prolongée de la chaleur*, avec po-

lymérisation également. Mais celle-ci donne lieu avec le cyanogène à des produits moins nombreux et moins abondants que la benzine et les autres polymères pyrogénés de l'acétylène.

Avec l'étincelle électrique, la stabilité de l'acétylène est au contraire supérieure à celle du cyanogène. En présence de l'azote, l'acétylène fournit de l'acide cyanhydrique; ce qui montre la nécessité d'exclure l'eau et l'hydrogène dans les essais faits pour unir l'azote avec le carbone. De même il faut exclure les métaux, les acétylures alcalins absorbant l'azote.

6. *Carbone et oxygène.*

(*a*). *Diamant et oxygène.* — Poids : $0^g,0328$. Pression initiale : $0^m,20$. Capacité du tube : $4^{cm^3},5$. Température : 1300°-1325°, 1 heure.

Gaz final = $2^{cm^3},20$; soit :

CO	2,02
CO^2	0,10
Az	0,08

Ces doses répondent à $1^{cm^3},11$ de l'oxygène initial mis en œuvre.

On voit qu'une partie minime du diamant a été brûlée. Cependant il s'est produit une dose sensible d'acide carbonique.

A la fin, le diamant était recouvert par du carbone amorphe. Cette production accompagne sa combustion incomplète, d'après les observations de Lavoisier et les miennes ([1]).

(*b*). *Oxyde de carbone.* — 1300°-1325°; 1 heure.

Deux expériences, dont l'une avec refroidissement lent, l'autre avec refroidissement instantané. Dans les deux cas, l'oxyde de carbone subsistait presque inaltéré; sauf une

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e sér., t. XXIX, p. 441.

trace constatée d'acide carbonique, et sans doute de carbone; ce dernier trop peu abondant pour être apprécié.

Ces résultats sont semblables à ceux que fournit l'oxyde de carbone dirigé en courant lent à travers un tube de porcelaine rouge. J'ai montré ailleurs (¹) que la dose de cet acide carbonique ne varie guère entre 500° et 1300°, et que le carbone correspondant ne résulte pas d'une simple dissociation, comme on l'avait cru d'abord, mais de la formation intermédiaire d'un sous-oxyde de carbone, plus condensé et volatil, que la température rouge détruit.

(*c*). *Acide carbonique.* — 1300°-1325°, 1 heure. 2 expériences, dont l'une avec refroidissement instantané.

L'acide carbonique demeure sans aucune altération et spécialement sans production, même de trace, d'oxyde de carbone. Il en résulte qu'à cette température, l'acide carbonique n'est pas encore dissocié.

7. *Azote et hydrogène.*

Je vais m'occuper spécialement de la formation du gaz ammoniac au moyen de ses composants, azote et hydrogène : formation dont on avait admis la réalisation, dans des conditions restées d'ailleurs un peu obscures, au moyen du tube chaud et froid.

(*a*). *Azote et hydrogène :* $Az + H^3$. — Rapports des volumes employés 1 : 3. Pression initiale $0^m,382$ (²). — Température : 1300°. 1 heure à température fixe (³).

Refroidissement instantané.

Il ne s'est pas formé la moindre trace de gaz ammoniac, décelable par l'introduction d'une bulle de gaz chlorhydrique.

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6ᵉ sér., t. XXIV, p. 126-132.

(²) Dans toutes les expériences, on a mesuré simultanément la pression atmosphérique, au même moment.

(³) Atteinte seulement au bout d'une première heure de chauffage graduel, dans toutes les expériences.

Les parois du tube siliceux n'en retenaient pas davantage, isolable par un lavage acide.

Le rapport final en volumes entre les gaz du mélange a été trouvé

$$Az = 42, \qquad H = 78,$$

rapport voisin de 1 à 2; c'est-à-dire que l'hydrogène a disparu en plus forte dose que l'azote.

D'après les mesures, il y avait perte de 8 volumes d'azote et de 72 volumes d'hydrogène; sans doute par transpiration.

L'hydrogène qui sort ainsi du tube doit d'ailleurs brûler aussitôt au contact de l'air, et même avant d'avoir traversé complètement la paroi.

(*b*). *Azote et hydrogène.* — Expérience conjuguée avec la précédente. Mêmes rapports. Chauffage simultané dans le même tube de terre. Pression initiale $0^m,365$. — Température : 1300°. 1 heure.

Refroidissement lent.

Nulle trace d'ammoniaque formée.

Rapport final en volumes : Az = 64; H = 121; voisin de 1 : 2.

Azote perdu = 11 volumes; H = 104.

Ce sont sensiblement les mêmes rapports que dans l'expérience conjuguée avec refroidissement brusque.

Ainsi l'azote et l'hydrogène purs ne se combinent pas dans les conditions précédentes : *conditions où n'intervient d'ailleurs aucun corps étranger, métal ou autre,* susceptible de former des composés azotés ou hydrogénés jouant le rôle d'intermédiaires (*catalysateurs*).

Comme contrôle, j'ai institué l'expérience réciproque de la décomposition du gaz ammoniac.

(*c*). *Gaz ammoniac pur.* — Ce gaz étant formé avec condensation de moitié, j'ai dû remplir le tube sous une pression initiale moitié moindre, afin que la pression finale, après réaction, pût être la même à peu près que dans les essais précédents.

Pression initiale $0^m,193$. — Température : 1300°, 1 heure.

Les gaz recueillis sont formés par un mélange d'azote et d'hydrogène, ne renfermant plus aucune trace d'ammoniaque.

Rapports finaux de volume :

Azote = 65 ; hydrogène = 150.

Azote perdu = 13 volumes ; H = 84 volumes [par transpiration (1)].

Ce sont à peu près les mêmes rapports que ci-dessus ; l'expérience d'ailleurs n'a pas été simultanée.

Ces essais confirment la réalité d'une décomposition totale et non réversible de l'azoture d'hydrogène *par la chaleur*.

Rappelons à cet égard certaines *observations* antérieures, faites *avec le concours de l'électricité*, lesquelles fournissent des résultats différents.

L'hydrogène et l'azote se combinent en effet par l'action de l'électricité silencieuse (effluve), laquelle décompose en sens inverse le gaz ammoniac. Les deux phénomènes contraires, provoqués à froid dans des conditions d'effluve aussi semblables que possible, aboutissent à un même équilibre, dans lequel 3 centièmes des gaz composants sont combinés, d'après mes propres expériences (2).

En faisant traverser les gaz composants par une série d'étincelles électriques, on observe facilement des traces de combinaison, susceptibles d'être constatées en accumulant les effets par l'absorption des produits au moyen d'un acide : expérience déjà relatée dans les anciennes éditions du *Traité élémentaire de Chimie* de Regnault. A l'époque de ses essais exécutés avec le tube chaud et

(1) Une partie de ces pertes pourrait être attribuée à la transpiration du gaz ammoniac lui-même. Cependant celle-ci n'a pas été sensible au-dessous de 1000° (comme il sera dit plus loin), dans des conditions semblables de durée et d'épaisseur des vases.

(2) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 375.

froid, H. Deville expliquait ce résultat par la haute température de l'étincelle et le refroidissement brusque des produits, c'est-à-dire par des conditions calorifiques. Mais il résulte de l'expérience faite à froid, citée plus haut, que, en réalité, on obtient ainsi le résidu d'une action d'effluve, exercée autour de l'étincelle dans la région refroidie; action semblable à celle qu'on réalise en opérant entièrement à froid. Dans tous ces effets d'effluve interviennent des phénomènes attribuables à ce que l'on appelait autrefois la charge électrique des gaz, qui se traduit dans le langage d'aujourd'hui par leur ionisation.

J'ai cru utile de vérifier par des expériences directes l'influence du refroidissement brusque sur un mélange d'azote, d'hydrogène et de gaz chlorhydrique; dans la pensée que cet acide pourrait exercer une influence déterminante sur la combinaison, ainsi qu'on en connaît de nombreux exemples parmi les phénomènes attribués aux affinités prédisposantes, ou à l'état naissant; c'est-à-dire parmi les phénomènes déterminés, suivant mon interprétation générale et précise, par le concours d'une énergie supplémentaire, résultant de la combinaison de l'acide avec la base qui tend à se former. Voici ces nouveaux essais :

(*d*). *Azote, hydrogène et gaz chlorhydrique, dans les rapports de volume :* $Az + H^3 + HCl$. — Pression initiale $0^m,3685$. — Température : 1300°, 1 heure.

Refroidissement instantané.

On retrouve le gaz chlorhydrique ([1]) et les deux autres composants : azote $= 48^{vol}$; hydrogène $= 123^{vol}$.

La perte relative sur l'hydrogène est supérieure à la perte sur l'azote transpiré, comme plus haut.

Quant au chlorhydrate d'ammoniaque qui aurait pu se former, il devrait exister condensé aux parois intérieures

---

([1]) Son dosage exact n'est guère possible dans ces conditions, en raison des traces d'humidité que renferme ordinairement le mercure de la cuve sur laquelle on récolte les gaz, après l'expérience. Il faudrait opérer sur du mercure séché spécialement; ce qui complique les essais.

du tube; mais on n'en a retrouvé aucune trace. L'eau de lavage ne précipite même pas l'azotate d'argent.

(*e*). Même expérience.

Refroidissement lent :

$$\text{Azote final} = 47^{\text{vol}}; \quad H = 108^{\text{vol}}.$$

Pas trace de chlorhydrate d'ammoniaque.

(*f*). *Chlorhydrate d'ammoniaque.* — Expérience de contrôle. On a pesé un poids convenable de ce sel, on l'a introduit dans une ampoule où l'on a fait le vide complet avec la trompe à mercure. — Température : 1300°. 1 heure.

Le sel a complètement disparu; les gaz recueillis renferment du gaz chlorhydrique, plus

$$\text{Azote} = 33^{\text{vol}}, \quad H = 64^{\text{vol}}.$$

L'azote correspondant au poids du sel employé était presque intégralement conservé; tandis qu'un tiers de l'hydrogène avait transpiré.

En tout cas, il ne subsistait aucune trace de chlorhydrate d'ammoniaque dans le tube.

J'ai encore fait les expériences suivantes, destinées à vérifier la stabilité du gaz chlorhydrique pur et celle du gaz ammoniac, à différentes températures.

(*g*). *Acide chlorhydrique gazeux.* — Pression initiale : $0^{\text{m}},356$. — Température : 1300°. 1 heure.

Refroidissement brusque.

On n'observe ensuite aucun gaz qui attaque le mercure, au moment où le tube est ouvert sur la cuve. Les gaz recueillis sont dissous par une petite quantité d'eau; sauf une bulle de $0^{\text{cm}^3},03$; laquelle ne renferme pas d'hydrogène (d'après combustion eudiométrique). Ce résidu est attribuable à une légère pénétration d'azote extérieur.

(*h*). *Acide chlorhydrique gazeux.* — Pression initiale : $0^{\text{m}},3726$.

Résultat semblable.

Le gaz intérieur n'était pas décomposé; ou plutôt il

n'avait pas perdu au cours de l'expérience l'un de ses composants en proportion supérieure à l'autre.

(*i*). *Stabilité relative du gaz ammoniac,* AzH^3. — Pression initiale $0^m,665$. — Température : 600°, 1 heure.

Gaz initial, mesuré à la pression ordinaire : $2^{cm^3},16$.

Gaz final, aux mêmes pression et température : $2^{cm^3},28$.

AzH^3	2,04
Az libre	0,06
H libre	0,18

D'après le dosage total, l'azote initial du système subsiste, ainsi que l'hydrogène; c'est-à-dire qu'aucune transpiration n'a eu lieu.

Cependant, il y a eu décomposition partielle : soit 5,5 centièmes du gaz initial. L'azote et l'hydrogène produits étaient dans les rapports de 1 : 3.

Cette décomposition n'avait pas atteint son terme; elle se serait poursuivie, en prolongeant l'expérience.

(*k*). *Gaz ammoniac,* AzH^3. — Pression initiale : $0^m,378$. — Température : 800°, 1 heure.

Refroidissement lent.

Décomposition partielle, ayant fourni :

Az	0,23
H	0,70

Ce sont les rapports 1 : 3; c'est-à-dire qu'il n'y a pas eu transpiration spéciale d'hydrogène.

La dose d'ammoniac décomposé est des 9,5 centièmes du gaz primitif.

(*l*). *Expérience semblable à* 800°, 1 heure.

Mêmes rapports observés entre l'hydrogène et l'azote. Dose décomposée : 10,0 centièmes; ce qui concorde.

Il résulte de ces expériences que la décomposition du gaz ammoniac commence déjà vers le rouge sombre.

Elle s'accélère à 800°; mais elle ne devient totale, dans la durée de 1 heure, qu'à une température notablement plus haute, telle que 1300°. A ce moment, pour cette durée de temps et à la pression réalisée, il ne subsiste

plus aucune trace d'ammoniaque, même en présence du gaz chlorhydrique.

Enfin la transpiration de l'hydrogène, en 1 heure, et avec les épaisseurs des tubes employés (0^{mm}, 7), ne devient sensible que notablement au-dessus de 800°.

8. — *Hydrogène et soufre.*

Voici maintenant deux expériences conjuguées et simultanées, relatives à une autre combinaison, susceptible cette fois de dissociation réversible, l'hydrogène sulfuré.

(*a*). *Hydrogène sulfuré,* H^2S. — Pression initiale 0^m,3726. — Température : 1300°, 1 heure.

Refroidissement lent.

Le gaz recueilli demeure entièrement absorbable par une solution de potasse.

La séparation de l'hydrogène et du soufre, qui a pu avoir lieu à haute température, ne laisse aucune trace permanente, appréciable dans ces conditions.

(*b*). *Hydrogène sulfuré.* — Pression initiale 0^m,366. — Température : 1300°, 1 heure.

Refroidissement instantané.

Après action de la potasse sur les gaz, il subsiste cette fois une petite quantité d'hydrogène libre, s'élevant aux 5 centièmes du volume du gaz initial. C'est l'indice d'une dissociation produite à haute température.

On réussit à la constater, sans ouvrir le tube, en en refroidissant brusquement la pointe seule : il s'y condense un peu de soufre, que le réchauffement de la masse fait ensuite disparaître.

S'il est possible de reconnaître ainsi la dissociation, c'est parce que la vitesse de recombinaison de l'hydrogène et du soufre gazeux est inférieure à celle du refroidissement. Mais on ne tire de là aucune mesure. Celle-ci ne pourrait résulter que d'une propriété établissant l'état actuel de ce gaz à haute température : par exemple, une détermination de densité.

L'ensemble des expériences publiées dans le présent Mémoire jette, ce semble, une lumière nouvelle sur les rôles comparés de la chaleur et de l'électricité pour déterminer les combinaisons et les décompositions, tant réversibles (dissociations) que non réversibles. En effet, il caractérise nettement les effets réels du refroidissement instantané d'une masse gazeuse, saisie à une température constante et portée subitement, dans son ensemble, à une température plus basse, également constante. Cette étude ne donne pas les mêmes résultats que ceux qui ont été observés au moyen du tube chaud et froid, et elle tend à infirmer les interprétations relatives à la formation de certains corps gazeux aux hautes températures et *sous la seule influence de ces températures*.

EXPÉRIENCES DE CONTROLE;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai l'habitude de conserver dans mon laboratoire des échantillons des produits employés ou formés au cours de mes expériences, de façon à pouvoir en contrôler la composition au bout d'un certain nombre d'années et vérifier si cette composition a subi quelque variation, corrélative des effets produits par le temps, par l'influence des milieux ambiants : actions variables de la lumière, de la chaleur; actions de l'oxygène, de l'azote, de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique contenus dans l'atmosphère. On réalise ainsi des expériences de longue durée, effectuées spontanément; à la condition, bien entendu, de prendre les précautions convenables pour garantir l'identité des objets mis en expérience.

A cet effet, les produits sont conservés, suivant les cas :

Tantôt dans des vases clos hermétiquement, spécialement dans des tubes de verre clos à la lampe (au besoin

après y avoir fait le vide, si l'on veut écarter l'influence de l'air), et gardés soit dans une obscurité absolue, soit à la lumière du jour ambiant;

Tantôt au contraire les produits, s'ils ne sont pas volatils, demeurent librement abandonnés au contact de l'air (dans son état hygrométrique habituel et avec ses poussières, ou bien en les interceptant), soit à la lumière, soit dans une obscurité absolue; bien entendu dans des locaux où ne pénètrent pas les vapeurs diverses des laboratoires;

Tantôt enfin, qu'ils soient volatils ou non, les produits demeurent dans des vases où le renouvellement de l'air atmosphérique s'opère très lentement avec son état hygrométrique, mais sans poussières : un tel renouvellement a lieu par exemple couramment, sous l'influence des changements de pression et de température atmosphérique, dans des flacons bouchés à l'émeri, à bouchon non graissé, ni mouillé; ou même dans des flacons munis de simples bouchons de liège, tels que ceux que comportent les modifications du vin en bouteilles dans les caves ou greniers.

J'ai fait connaître à diverses reprises les résultats d'expériences de cette espèce; il me semble opportun d'en signaler aujourd'hui quelques autres, qui servent de contrôle à mes anciens résultats.

I. — *Actions de la lumière.*

J'ai publié, en 1898, un grand nombre d'expériences relatives aux actions chimiques de la lumière ([1]). Plusieurs tubes ayant été conservés, je viens de les examiner, en août 1905.

1. L'acide azotique pur, AzO^3H, en vase scellé, dans l'obscurité, est resté incolore.

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XV, p. 332-358 (*Relations entre les énergies lumineuses et les énergies chimiques*). — *Voir* aussi *Chimie végétale et agricole*, t. II, p. 408-436. Dans cet Ouvrage, le Mémoire précédent est rapporté, par suite d'une faute d'impression, au Tome XIII des *Annales*.

2. L'oxyde d'argent, tant sec qu'humide, conservé dans l'obscurité, est inaltéré.

3. Un mélange de 9^{vol} d'oxyde de carbone avec 6^{vol} d'oxygène, gaz secs, est demeuré absolument inaltéré, depuis plus de sept ans, comme proportions relatives et absence absolue d'acide carbonique.

De même, avec les gaz humides.

Pour faire ces expériences, on enferme l'oxyde de carbone pur dans un tube jaugé, dont on scelle à la lampe l'étranglement supérieur. On le place dans un tube plus large, que l'on étrangle ensuite, que l'on jauge, puis que l'on remplit d'oxygène par déplacement, ou bien au moyen de la trompe à mercure, et que l'on scelle. Cela fait, on brise le tube intérieur par des secousses. J'avais déjà fait cette expérience avec une durée d'un mois; cette fois elle a duré sept ans.

Cette expérience est en contradiction formelle avec un résultat annoncé en 1898 dans les *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 398; d'après lequel une petite quantité d'oxyde de carbone, mêlé d'air dans des ballons, s'y changerait en acide carbonique au bout de 42 jours. L'erreur des auteurs me paraît due à la clôture imparfaite des ballons et vases qu'ils employaient. Même lorsque ces vases sont bouchés à l'émeri, le mélange initial finit presque toujours par se trouver peu à peu remplacé par de l'air ordinaire. J'ai vérifié en fait, dans des essais semblables, la facilité de cette substitution en quelques jours, avec des flacons simplement bouchés à l'émeri. Pour l'éviter, il faut sceller les vases à la lampe, ou graisser soigneusement les bouchons de verre.

4. Je rappellerai mes expériences antérieures sur l'inaltérabilité des mélanges d'hydrogène et d'oxygène secs, conservés pendant dix années et plus dans des vases où toute perte ou pénétration de gaz extérieurs était évitée. Ils ont été retrouvés intacts, avec leur composition initiale; ce qui montre en même temps qu'ils n'éprouvent aucune combinaison par action lente dans ces conditions.

II. — *Fixation microbienne de l'azote par les substances organiques contenues dans le sol.*

Voici des expériences que j'avais instituées en juillet et octobre 1885, c'est-à-dire il y a 20 ans, pour contrôler mes recherches sur la fixation microbienne de l'azote dans le sol végétal. Ces nouvelles expériences montrent que les argiles et sables argileux, une fois stérilisés et gardés en vase clos, conservent une dose d'azote organique sensiblement invariable et identique à celle constatée par les analyses au moment ou ces matières ont été renfermées.

On a opéré sur des poids de matière compris entre 30^g et 40^g, les analyses étant faites par la méthode de la chaux sodée, employée dans mes essais précédents. Les calculs sont rapportés à 1^{kg} de matière.

1. Sable argileux jaune, n° I.

Ce sable, dans mes anciens essais, pris à l'état naturel, à une certaine profondeur, avait passé ensuite, sous l'influence des microbes qu'il contenait, en un an et demi (1884-1885) : par kilog, de $0^g,070$ (titre initial) à $0^g,110$ d'azote organique (titre final) (*Chimie végétale et agricole*, t. I, p. 26-29).

Avec l'échantillon stérilisé à 130° en 1885, dans l'état final précédent et conservé depuis lors en vase parfaitement clos, j'ai retrouvé, le 27 juin 1905 : $0^g,111$ d'azote.

2. Un autre échantillon du même sable, stérilisé à 130° en 1885 au même moment, a fourni en 1905 : $0^g,118$.

Ces deux résultats montrent que, dans les limites d'erreur, les matières n'avaient ni gagné, ni perdu d'azote organique.

3. Sable argileux, n° II (même Ouvrage, p. 31).

Titre initial $0^g,110$; après 6 mois (1885), le titre a monté sous l'influence microbienne : 0^g155 azote organique.

Stérilisé à 130° à cette époque, et gardé ensuite en vase clos. On a trouvé le 24 octobre 1885 : titre $0^g,140$.

Il y a une différence légère, par diminution d'azote,

laquelle paraît surtout attribuable à l'action de la vapeur d'eau que ce sable contenait, pendant la stérilisation à 130°.

4. Kaolin brut n° III (même Ouvrage, p. 33).

État initial en 1884, titre : 0g,021 azote organique ; après 13 mois de conservation, il avait monté, par action microbienne, à : 0g,033 (juillet 1885).

A cette date, et avec cette dernière composition, on a enfermé un échantillon, stérilisé à 130°, dans un ballon dont le col communiquait avec l'air extérieur à travers un tampon d'ouate. — Le 29 juin 1905, deux analyses ont donné 0g,0305 et 0g,0314.

5. Autre échantillon de la même matière, prélevé en juillet 1885, stérilisé à 130° et placé dans un flacon fermé à l'émeri. — Le 24 juin 1905 on a trouvé : 0g,0307 et 0g,0318. — On voit que la richesse en azote organique était demeurée la même, dans les limites d'erreur.

6. Kaolin brut n° IV (même Ouvrage, p. 35).

État initial en 1884 : 0g,063 ; après 15 mois (octobre 1885) : ce titre est monté à 0g,102.

A ce moment, on a placé un échantillon de la même matière, stérilisée à 130°, dans un flacon fermé à l'émeri. — Le 25 octobre 1905, on a trouvé : 0g,095.

7. Kaolin IV. Autre échantillon, titrant en juillet 1885 : 0g,084, c'est-à-dire n'ayant pas encore atteint le titre d'octobre (0g,102).

A ce moment, il a été stérilisé à 130° et enfermé dans un ballon communiquant avec l'air extérieur à travers de l'ouate glycérinée. — Le 29 juin 1905, on a trouvé : 0g,083. La fixation de l'azote avait donc été arrêtée au terme atteint en juillet.

Ces chiffres établissent la stabilité de la dose d'azote contenue dans un sol, lorsque l'on a détruit par stérilisation à 130° les microbes fixateurs de l'azote libre atmosphérique.

DÉRIVÉS DU CYCLOHEXANE;

PAR M. L. BRUNEL.

INTRODUCTION.

Si l'on en excepte le groupe des dérivés terpéniques, les composés hydroaromatiques n'avaient été, jusqu'à ces dernières années, étudiés qu'en petit nombre. Les matières premières pouvant servir de point de départ à ces recherches étaient en effet d'obtention difficile. Les termes les plus simples, dérivés cyclohexaniques et homologues immédiats, étaient à peine connus.

La plupart des corps hydroaromatiques employés dans les recherches étaient d'origine naturelle, généralement végétale. Il en était ainsi des alcools anciennement étudiés, tels que le menthol, la quercite, les inosites, etc. Certains pétroles, comme ceux du Caucase ou de Galicie, contenaient bien des carbures hydroaromatiques, parfois en proportions notables, mais l'extraction de ces composés, mélangés à leurs isomères éthyléniques et aux carbures de la série grasse, était extrêmement laborieuse.

Quelques composés hydroaromatiques avaient été obtenus synthétiquement, soit par réduction des dérivés aromatiques correspondants, comme dans le cas des acides hydrobenzoïques (1) et des acides hydrophtaliques (2), soit par des réactions effectuées sur des corps appartenant à la série grasse; c'est ainsi que Mager prépara le cyclohexanone au moyen du pimélate de calcium (3).

Les premiers travaux effectués dans cette direction ont mis en évidence, en même temps que les difficultés propres à cet ordre de recherches, l'intérêt très réel que présente la connaissance des composés hydroaromatiques.

---

(1) *Ber. deustch. chem. Ges.*, t. XXV, p. 370 et 3357.
(2) *Lieb. Ann.*, t. CXLII, p. 330.
(3) *Lieb Ann.*, t. CCLXXV, p. 362.

Dans le dessein de contribuer à l'étude de cette série de substances, je me suis attaché au terme le plus simple, le cyclohexane. Les résultats que j'ai obtenus feront l'objet du présent Mémoire. Avant de les exposer, je résumerai les travaux publiés antérieurement sur le cyclohexane et ses dérivés.

M. Berthelot, en réduisant la benzine par l'acide iodhydrique, avait obtenu l'hexane normal ([1]). Wreden, en reproduisant cette expérience en présence de phosphore rouge, obtint par une réduction moins avancée le cyclohexane ([2]), mais sa méthode, très laborieuse, donnait, à côté du produit cherché, d'autres corps en proportions souvent notables; c'est ainsi qu'avec le cyclohexane on obtenait de grandes quantités de méthylcyclopentane, qui prenait naissance par transposition moléculaire ([3]). Au début, le méthylcyclopentane fut même considéré comme étant le cyclohexane normal.

M. Baeyer prépara ensuite le cyclohexane en partant d'un composé étudié déjà par M. Hermann, l'éther succinique, que ce savant avait transformé en éther succinylsuccinique puis en paracyclohexanedione ([4]). M. Baeyer, reprenant cette étude, modifia la préparation du paracyclohexanedione et obtint successivement les paracyclohexanediols, auxquels il donna le nom de *quinites*, les iodhydrines de ces glycols, le cyclohexanol, l'iodure de cyclohexyle et le cyclohexane ([5]). Du cyclohexane monoiodé M. Baeyer tira le cyclohexène ou tétrahydrobenzène. Il prépara plusieurs dérivés d'addition de ce carbure,

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XX, 1870, p. 485 et surtout, même Recueil, 5e série, t. XV, 1878, p. 150. — *Voir* aussi : BERTHELOT, *Les Carbures d'hydrogène*, t. III, 1901, p. 138 et surtout p. 103.

([2]) *Lieb. Ann.*, t. CLV, p. 271.

([3]) KISHNER, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, 2e série, t. XXIII, p. 20 et t. XXIV, p. 450.

([4]) *Lieb. Ann.*, t. CCXI, p. 306.

([5]) *Ber. deustch. chem. Ges.*, t. XXV, 1840, p 1027; t. XXVI, p. 229.

notamment les dibromures stéréo-isomères, le dérivé monobromé du cyclohexane, le nitrosochlorure, etc.

M. Markownikoff retira quelque temps après, par une longue série de distillations fractionnées, le cyclohexane des pétroles de la presqu'île d'Apchéron ([1]). De la même façon, Fortey isola cet hydrocarbure dans les pétroles de Galicie et, en petites quantités, dans certains pétroles d'Amérique ([2]).

Enfin MM. Haworth et Perkin ont obtenu le cyclohexane en traitant le bromure d'hexaméthylène ([3]),

$$Br - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - Br,$$

par le sodium.

Markownikoff et Fortey préparèrent en outre le cyclohexène en faisant agir le chlore sur le cyclohexane et traitant le dérivé monochloré obtenu par la potasse alcoolique ou par la quinoléine (*loc. cit.*).

Par fixation d'une molécule d'acide iodhydrique sur le cyclohexène, Markownikoff forma le cyclohexane iodé. En oxydant et hydratant le même tétrahydrobenzène par une solution aqueuse, étendue et froide, de permanganate de potassium, ce savant obtint un orthocyclohexanediol auquel il donna le nom d'*orthonaphtèneglycol* ([4]). Fortey fit réagir sur le cyclohexène une solution aqueuse d'acide hypochloreux et prépara ainsi une chlorhydrine, $Cl - C^6H^{10} - OH$ dont l'étude ne fut pas poursuivie.

Tels étaient les faits connus sur le cyclohexane lorsque MM. Sabatier et Senderens ont exposé leur belle méthode d'hydrogénation catalytique au moyen du nickel, applicable à la préparation des composés hydroaromatiques à partir des corps aromatiques correspondants ([5]). Ils ont ainsi préparé en premier lieu le cyclohexane.

([1]) *Lieb. Ann.*, t. CCLXXVIII, p. 2.
([2]) *Journ. chem. Soc.*, t. LXXIII, p. 933.
([3]) *Journ. chem. Soc.*, t. LXV, p. 591.
([4]) *Loc. cit.*, p. 21.
([5]) *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 1358; t. CXXXII, p. 211 et 566 et tomes suivants.

Cette méthode est d'ailleurs générale, elle est applicable à la réduction d'une grande quantité de corps à fonctions diverses : aldéhydes, oximes, dérivés nitrés; elle permet ainsi d'obtenir des composés dont la préparation était auparavant laborieuse; je citerai comme exemple l'alcool isopropylique produit à partir de l'acétone ([1]).

MM. Sabatier et Senderens ont ensuite montré que, dans certains cas, leur méthode était réversible; que, par exemple, si, par hydrogénation d'un aldéhyde ou d'un acétone, un alcool pouvait être formé, d'autre part, à une température plus élevée, la réaction inverse prenait naissance.

J'ai utilisé dans mes recherches la méthode de MM. Sabatier et Senderens : elle m'a fourni d'excellents résultats.

Du cyclohexane et du cyclohexanol que j'ai formés en grandes quantités, j'ai tiré le cyclohexène.

En appliquant à ce carbure différentes réactions, notamment en faisant agir sur lui l'iode en présence de l'oxyde mercurique ou de ses sels, j'ai obtenu de nouveaux dérivés du cyclohexane et en particulier un stéréo-isomère de l'orthocyclohexanediol de M. Markownikoff (*loc. cit.*).

Voici dans quel ordre seront exposés mes résultats :

Chapitre I. — Application de la réaction de MM. Sabatier et Senderens à la préparation du cyclohexane et du cyclohexanol.

Chapitre II. — Préparation et étude du cyclohexane monochloré et du cyclohexène.

Chapitre III. — Action de l'iode et de l'oxyde de mercure en présence de divers réactifs sur le cyclohexène.

Chapitre IV. — Action de l'iode et des sels mercuriques sur le cyclohexène.

Chapitre V. — Cis orthocyclohexanediol et dérivés.

Chapitre VI. — Trans orthocyclohexanediol et dérivés.

Conclusions.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie gé-

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 302.

nérale du Conservatoire national des Arts et Métiers, sous la direction de mon excellent maître M. le Professeur Jungfleisch. Grâce à ses conseils éclairés j'ai pu mener à bonne fin cette étude. Qu'il me permette de lui exprimer ici ma très vive gratitude et mon respectueux attachement.

CHAPITRE I.

APPLICATION DE LA MÉTHODE D'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DE MM. SABATIER ET SENDERENS A LA PRÉPARATION DU CYCLOHEXANE ET DU CYCLOHEXANOL.

La méthode d'hydrogénation catalytique au moyen du nickel, découverte par MM. Sabatier et Senderens, simple dans sa conception, est assez délicate dans son application. Ce n'est qu'après de nombreux tâtonnements que je suis arrivé à me la rendre familière. Les mêmes difficultés ayant pu être rencontrées par d'autres expérimentateurs, je crois utile de décrire avec détails le mode opératoire que j'ai adopté pour l'obtention de deux composés qui forment le point de départ de ce travail : l'hexahydrobenzine et l'hexahydrophénol. La méthode est exactement celle indiquée par MM. Sabatier et Senderens (1), lorsqu'ils ont obtenu ces composés hydroaromatiques pour la première fois; le détail des appareils seul varie.

On trouvera à plusieurs reprises, au cours de ce Mémoire, des applications diverses de ce procédé d'hydrogénation si fécond.

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 211; t. CXXXVII, p. 1025.

M. Van der Laan, de Groningue, avait cependant, quelque temps auparavant, obtenu par la méthode catalytique au nickel une petite quantité d'hexahydrophénol à partir du phénol (*Acad. des sciences Amsterdam*, octobre 1903). De mon côté j'avais réussi à préparer par le même procédé plusieurs alcools hydroaromatiques dérivés du phénol, du thymol, du carvacrol. J'ai publié ces résultats quand j'ai eu connaissance de la Note de MM. Sabatier et Senderens (*Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 1268).

Préparation du cyclohexane.

L'appareil se compose d'un tube de verre mince de 55^{cm} à 60^{cm} de longueur, de 25^{mm} à 30^{mm} de diamètre, étiré à l'une de ses extrémités en un tube de 20^{cm} de longueur destiné à former réfrigérant. Le tube est fermé à son autre extrémité par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, l'un donnant passage au tube d'arrivée de l'hydrogène, le second à un thermomètre.

On garnit le tube de ponce recouverte d'oxyde de nickel en ayant soin de noyer dans cette ponce le réservoir du thermomètre. La ponce nickelée est obtenue en faisant une bouillie d'oxyde vert de nickel pur, y incorporant de la ponce calcinée et desséchant à l'étuve en remuant souvent au début pour assurer l'adhérence de l'oxyde à la ponce.

Autour du tube est enroulée une spirale de ferronickel ayant environ 1^{mm} de diamètre, à spires distantes de 1^{mm} à $1^{mm},5$; ce dispositif est destiné au chauffage électrique du tube. Ce dernier étant ainsi disposé est enveloppé de laine de scorie fortement tassée et maintenue au moyen de toile d'amiante.

Le contenu du tube est alors prêt à être réduit. On fixe le tube au moyen de supports en l'inclinant légèrement la partie étirée en bas, de façon à permettre le facile écoulement des liquides.

L'hydrogène qui le traversera est fourni par un appareil Deville et se purifie dans une série de barboteurs renfermant des solutions de potasse, de permanganate acide de potassium, de permanganate de potassium alcalin, de bichromate acide de potassium; il se dessèche ensuite sur la potasse fondue; au sortir de ces divers appareils de purification l'hydrogène passe dans un flacon laveur à entonnoir muni d'un robinet. Au début ce flacon est vide. L'hydrogène passe enfin dans le tube à ponce nickelée.

Toutes choses étant ainsi disposées, le robinet du

flacon laveur fermé, on fait passer l'hydrogène ; lorsque l'air est expulsé de l'appareil, on lance le courant électrique dans le ferro-nickel. Au moyen d'un rhéostat intercalé dans le circuit on dispose la résistance de façon à maintenir le thermomètre entre 270° et 280°. L'activité hydrogénante du nickel réduit est moindre lorsqu'on dépasse notablement cette température. Dans la période de réduction de l'oxyde, l'hydrogène peut passer assez vite. Après quelques heures, quand il ne se condense plus d'eau à l'extrémité étirée du tube, la réduction est terminée. On augmente alors la résistance du circuit de façon à amener la température aux environs de 160° à 180°. Ce résultat obtenu, le flacon laveur vide est garni de benzine pure introduite au moyen de l'entonnoir à robinet. La benzine est chauffée vers 48°-50° par une dérivation de fil de ferro-nickel enroulée autour du flacon. Le courant d'hydrogène est réglé à la vitesse de 250^{cm^3} à 280^{cm^3} à la minute. De cette façon, en n'élevant pas la température de la benzine au-dessus de la limite indiquée, le dégagement d'hydrogène à la sortie de l'appareil est extrêmement faible, la presque totalité est fixée sur la benzine ; l'hexahydrobenzine recueillie ne contient pas de benzine ou en renferme seulement des traces. Pour recueillir l'hydrobenzine, on relie l'extrémité inférieure du tube hydrogénant à un vase fortement refroidi. Le cyclohexane se condense dans ce récipient. On obtient ainsi facilement 20^g à 25^g d'hydrocarbure à l'heure.

Si le cyclohexane recueilli renferme de petites quantités de benzine, il suffit pour l'en débarrasser, ainsi que l'a indiqué Fortey [1], de l'agiter quelque temps avec un mélange de 3 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'acide nitrique. Le cyclohexane surnageant est ensuite décanté, lavé avec une solution de carbonate de sodium et distillé.

La benzine employée était la benzine cristallisable du

---

(1) *Journ. chem. Soc.*, t. LXXIII, p. 934.

commerce. Il était nécessaire de la purifier et de la débarrasser surtout du thiophène. Pour cela elle était mise à cristalliser à deux reprises, et les parties liquides étaient séparées par décantation. Le carbure était ensuite traité au chlorure d'aluminium suivant le procédé décrit par MM. Haller et Michel (1) pour la purification des hydrocarbures et en particulier pour la purification de la benzine. On s'assurait après une dernière distillation que la benzine à hydrogéner ne donnait plus la réaction du thiophène avec l'isatine.

Le tube hydrogénant peut servir très longtemps à condition qu'on évite soigneusement les rentrées d'oxygène. Pour cela, lorsque l'appareil n'est pas en service, il doit être maintenu sous pression d'hydrogène. Il résulte de mes observations sur les nombreux appareils que j'ai montés, que l'action hydrogénante maxima n'est pas celle du début, mais qu'elle se produit après quelque temps. Ceci est d'ailleurs assez vraisemblable, les hydrures de nickel instables qui se forment et se réduisent à chaque instant ayant pour effet d'amener le nickel à un état de porosité très grand.

Quoi qu'il en soit, après une certaine persistance de cette action maxima, le pouvoir catalytique décroît avec une extrême lenteur. Des tubes en service depuis 3 mois, fonctionnant 10 heures par jour, hydrogénaient encore 10^g à 12^g de carbure à l'heure.

Il est bon, avec les dimensions indiquées pour le tube, de ne pas dépasser notablement la vitesse du courant d'hydrogène citée plus haut. Dans le cas contraire, on trouve dans le liquide condensé beaucoup de benzine ayant échappé à l'hydrogénation.

Préparation du cyclohexanol.

La préparation de l'hexahydrophénol à partir du phénol diffère peu de celle du cyclohexane.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XV, p. 1067.

L'appareil est modifié de la façon suivante : le barboteur à benzine est supprimé. Le phénol est introduit dans le tube de réduction au moyen d'une ampoule à robinet à tube coudé. On le maintient liquide en le dissolvant dans l'hexahydrophénol brut provenant d'opérations antérieures, ou bien en le liquéfiant par la chaleur produite au moyen d'un fil de ferro-nickel enroulé autour de l'ampoule. Certains solvants, tels que l'eau, employés pour introduire les corps solides à hydrogéner dans le tube à nickel, paraissent paralyser en partie l'action hydrogénante. Celle-ci redevient normale lorsque le solvant est éliminé. On assure la constance de la hauteur du niveau dans l'ampoule par un dispositif convenable, par exemple au moyen d'un flacon de Mariotte. De la sorte, la vitesse d'écoulement est toujours la même dans le tube. On règle celle-ci de façon à laisser écouler 12^g de phénol à l'heure, l'hydrogène passant à 200^{cm^3} à la minute.

Le tube est chauffé aux environs de 160°. Si l'on dépasse notablement cette température, il se forme à côté de l'hexahydrophénol du cyclohexanone. Celui-ci commence à apparaître nettement vers 175°-180°. Cette action catalytique secondaire réalisant le dédoublement d'un alcool en cétone et hydrogène a été signalée d'abord par MM. Sabatier et Senderens qui l'ont étudiée dans différentes séries ([1]), et notamment dans le cas qui nous occupe ([2]). En opérant à 160°, on obtient du cyclohexanol ne renfermant que des traces de phénol et de cyclohexanone avec un peu d'eau et de cyclohexane provenant du dédoublement d'une petite quantité d'hexahydrophénol en eau et cyclohexène et hydrogénation ultérieure de celui-ci.

Au début, si l'action hydrogénante n'est pas maxima,

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 738, 921, 983.
([2]) *Ibid.*, t. CXXXVII, p. 1026.

ainsi que je l'ai indiqué dans la préparation du cyclohexane, l'action catalytique secondaire réalisant la déshydratation de l'alcool hexahydroaromatique formé est très intense, mais elle s'atténue rapidement.

Le cyclohexanol est purifié par distillation; on obtient ainsi un rendement de 95 pour 100.

Le cyclohexanol de cette origine est identique à celui de MM. Baeyer ([1]), Markownikoff ([2]), Zelinsky ([3]) et Bouveault ([4]). Il se présente en masses incolores, cristallisées à la température ordinaire, fusibles vers 20°. Il bout à 160°,5-161° sous la pression normale. Il donne une phényluréthane fusible à 82°.

Dans la suite, à propos de l'obtention de cet alcool à partir d'un autre composé, j'étudierai quelques-uns de ses dérivés.

CHAPITRE II.

PRÉPARATION ET ÉTUDE DU CYCLOHEXANE MONOCHLORÉ ET DU CYCLOHEXENE.

Cyclohexane monochloré.

Préparation. — Le cyclohexane monochloré a été préparé soit par chloration directe du cyclohexane ([5]), soit par action de l'acide chlorhydrique sur le cyclohexanol ([6]).

J'ai employé la première de ces deux méthodes en profitant des indications de MM. Markownikoff et Fortey qui, les premiers, ont obtenu le cyclohexane monochloré.

([1]) *Lieb. Ann.*, t. 278, p. 99.
([2]) *Ibid.*, t. 302, p. 20.
([3]) *Ber. Chem. Ges.*, t. 34, p. 2799.
([4]) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXIX, p. 1052.
([5]) MARKOWNIKOFF, *Lieb. Ann.*, t. 302, p. 9 et 10. — FORTEY, *Journ. Chem. Soc.*, t. 73, p. 940.
([6]) MARKOWNIKOFF, *Loc. cit.*, p. 11.

Voici comment j'ai modifié le mode opératoire de ces auteurs :

Dans un barboteur placé à la lumière diffuse et relié à un condenseur à reflux, on introduit un excès notable du cyclohexane à chlorer. On fait passer un courant de chlore humide, rapide pendant les premiers instants; après 15 ou 20 minutes, alors que le liquide commence à s'échauffer, on ralentit le courant gazeux de façon à pouvoir compter facilement les bulles. On continue ainsi l'action du chlore en se guidant de façon approximative sur le poids d'acide chlorhydrique absorbé par un flacon garni de lessive alcaline placé à la sortie du réfrigérant.

Ainsi que je l'ai dit, il y a avantage à opérer sur un grand excès de cyclohexane. Avec peu de cyclohexane on obtient des quantités importantes de dérivés polychlorés. Il est, de plus, nécessaire de faire passer le courant de chlore assez lentement lorsque l'attaque est commencée, et d'éviter l'action des rayons solaires directs. Si l'on ne prend ces précautions, il arrive souvent qu'une combustion explosive se produit avec flamme et dépôt de charbon dans l'appareil. MM. Sabatier et Mailhe (1) indiquent de refroidir le vase où s'accomplit la réaction; mais, en opérant comme je viens de le dire, c'est-à-dire avec un très grand excès de cyclohexane, il est nécessaire de laisser la combinaison s'opérer avec dégagement de chaleur.

On fait agir ainsi le chlore sur 100^g de cyclohexane pendant 4 heures. Après ce temps, environ 40^g de carbure sont entrés en réaction.

On agite le produit brut avec une solution de carbonate de sodium, on lave à l'eau, on sèche sur le chlorure de calcium et l'on distille. Le cyclohexane qui passe d'abord est mis à part pour d'autres opérations. Le mo-

(1) Sabatier et Mailhe, *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 241.

nochlorocyclohexane distille à 141°-142°. Les portions bouillant entre 142° et 170° fractionnées à nouveau fournissent une nouvelle quantité de dérivé monochloré.

En opérant comme il a été dit, les $\frac{3}{4}$ du carbure entré en réaction sont transformés en cyclohexane monochloré, le reste étant à peu près exclusivement formé de dichlorocyclohexanes.

J'ai essayé aussi d'obtenir le cyclohexane monochloré par action du perchlorure de phosphore à basse température sur le cyclohexanol. Des traces seulement de dérivé monochloré prennent naissance. Il se forme surtout dans cette réaction du cyclohexène.

Réactions. — Différents auteurs ont essayé de préparer des dérivés monosubstitués du cyclohexane au moyen du chlorocyclohexane, mais avec des résultats différents. Fortey (1), notamment, en faisant agir les sels d'argent, nitrite, acétate, oxyde, n'a obtenu ainsi que du cyclohexène. M. Kursanoff (2), en faisant agir sur le même carbure chloré les dérivés organo-métalliques du zinc, a réussi à préparer les homologues supérieurs du cyclohexane. M. Markownikoff, par l'action à 130°-140° de l'acide iodhydrique en tubes scellés sur le cyclohexane monochloré, a obtenu le cyclohexane monoiodé (3).

Pour continuer les travaux de ces différents savants, j'ai étudié l'action de divers cyanures (cyanure de potassium, ferrocyanure de potassium, cyanure d'argent, cyanure de mercure) ainsi que celle de l'iodure de potassium; j'ai en outre repris l'étude de l'action de l'acide iodhydrique sur le même composé.

Le cyanure de potassium et le cyclohexane monochloré, en solution alcoolique, chauffés pendant plusieurs heures au bain-marie dans un ballon muni d'un appareil à reflux,

(1) *Journ. Chem. Soc.*, t. 73, p. 941.
(2) *Ber. d. Chem. Ges.*, t. 32, p. 2972.
(3) *Liebig's Annalen*, t. 302, p. 12.

donnent de petites quantités de cyclohexène sans traces de nitrile hydrobenzoïque; la même réaction effectuée à 140° en tubes scellés fournit de l'acide cyanhydrique et du cyclohexène en quantité théorique. Les résultats sont identiques avec le ferrocyanure de potassium entre 100° et 400°.

A froid, le cyanure d'argent agit sur le cyclohexane chloré en donnant du cyclohexène, de l'acide cyanhydrique et du chlorure d'argent.

Enfin, en chauffant à 200° le cyclohexane monochloré avec le cyanure de mercure, j'ai obtenu, à côté d'une grosse quantité de cyclohexène, des traces d'un corps odorant, azoté, paraissant identique avec le nitrile hexahydrobenzoïque obtenu par M. Demianoff (1); ce corps a donné notamment de l'acide hexahydrobenzoïque par hydratation.

L'ébullition d'une solution alcoolique de chlorocyclohexane et d'iodure de potassium ne donne lieu à la formation d'aucun dérivé iodé.

En chauffant en tubes scellés à 140°-150°, la même absence de réaction a été constatée.

Pour transformer le cyclohexane monochloré en cyclohexane iodé, j'ai repris la réaction de Markownikoff signalée plus haut; elle consiste dans l'action de l'acide iodhydrique sur le carbure chloré. J'ai d'abord constaté qu'il est inutile d'opérer en vases clos et que la transformation du dérivé chloré en composé iodé s'effectue presque aussi rapidement à la température du bain-marie dans certaines conditions.

Voici comment j'ai préparé le cyclohexane monoiodé : 20g de cyclohexane monochloré et 60g d'acide iodhydrique de densité 2 sont introduits dans un ballon relié à un réfrigérant à reflux. On chauffe doucement au bain-

(1) *Journ. Soc. Phys. Ch. Russe*, t. XXXV, p. 315.

marie pendant plusieurs heures et l'on fait ensuite passer lentement un courant d'acide iodhydrique représentant environ la moitié de la quantité existant dans la solution. Après réaction, le produit brut est séparé par décantation, lavé avec une solution alcaline, puis avec l'eau, séché, et enfin fractionné par distillation.

Le dérivé mono-iodé ainsi obtenu est identique à celui de MM. Baeyer ([1]) et Markownikoff ([2]).

C'est un liquide huileux, à peine coloré et bouillant à 189°-192° sous pression normale.

Dosage de l'iode dans le cyclohexane mono-iodé.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{11}I$.
I pour 100..........	60,12	60,47

CYCLOHEXÈNE.

Historique. — Le cyclohexène ou tétrahydrobenzène C^6H^{10} a été obtenu par M. Baeyer ([1]) en traitant le cyclohexane mono-iodé par la quinoléine; quelques années plus tard, Markownikoff ([3]), puis Fortey ([4]) l'ont préparé par action de la potasse alcoolique ou de la quinoléine sur le cyclohexane monochloré. Plus récemment, MM. Zelinsky et Zelikow ([5]) l'ont obtenu par action de l'acide oxalique desséché à 100° sur le cyclohexanol.

Préparation. — Au début de ce travail, le tétrahydrobenzène employé fut préparé par le procédé indiqué par M. Markownikoff, c'est-à-dire par l'action de la potasse alcoolique sur le cyclohexane monochloré; ce composé était formé comme je l'ai indiqué précédemment. La facile

---

([1]) *Lieb. Ann.*, t. 278, p. 107.
([2]) *Loc. cit.*
([3]) *Lieb. Ann.*, t. 302, p. 271.
([4]) *Journ. Chem. Soc.*, t. 73, p. 941.
([5]) *Journ. Soc. Phys. Chim. R.*, t. XXXIII, p. 655.

obtention du cyclohexanol à partir du phénol et son dédoublement rapide en cyclohexène et eau sous l'influence de divers agents de déshydratation m'ont conduit ensuite à employer ce corps à la préparation du tétrahydrobenzène.

Le cyclohexanol traité par l'anhydride phosphorique, le chlorure de zinc ou le sulfate acide de potassium, fournit le cyclohexène par perte d'une molécule d'eau.

Mais les rendements sont différents avec ces divers réactifs. Alors que le chlorure de zinc produit 65 à 70 pour 100 des quantités théoriques, le reste du composé organique étant transformé en produits de condensation, le sulfate acide de potassium donne un rendement de 82 à 83 pour 100. Ce dernier réactif est d'ailleurs plus maniable que l'anhydride phosphorique qui donne d'aussi bons résultats.

Voici comme il convient d'opérer : on introduit dans un ballon de 1 litre 200^g de cyclohexanol et 80^g de sulfate acide de potassium récemment fondu et pulvérisé. Le ballon est surmonté d'une colonne à cinq boules reliée à un réfrigérant.

On chauffe à feu nu, doucement d'abord, puis en augmentant progressivement la température.

Le cyclohexène distille bientôt, entraînant de l'eau. On maintient la température de la vapeur dans la colonne aux environs de 90°. Il passe, vers la fin de l'opération, de l'anhydride sulfureux qui se dissout dans l'eau de déshydratation. Avec les quantités indiquées, l'opération dure environ 1 heure et demie; lorsqu'il ne passe plus rien au-dessous de 100°, on arrête la distillation. Le liquide recueilli est formé de deux couches. On sépare le liquide supérieur, qui constitue le cyclohexène brut, de la portion aqueuse inférieure chargée d'anhydride sulfureux et d'une petite quantité de pimélone résultant de la réduction de l'acide sulfurique par le cyclohexanol. Le cyclohexène est

lavé à l'eau contenant un peu de potasse, puis à l'eau distillée. On sèche l'hydrocarbure sur le chlorure de calcium fondu.

Le cyclohexène est ensuite distillé en présence d'une petite quantité de sodium. La presque totalité passe à 83°-84°. Cette portion constitue le cyclohexène pur. Avec 200g de cyclohexanol on recueille ainsi 135g de cyclohexène.

Analyse du cyclohexène.

	Trouvé.	Calculé pour C^6H^{10}.
C pour 100..........	87,88	87,80
H pour 100..........	12,35	12,19

Propriétés. — Le cyclohexène de cette origine s'est montré identique à celui obtenu par action de la potasse alcoolique sur le cyclohexane monochloré. C'est un liquide mobile, incolore, d'odeur agréable, bouillant à 83°-84° sous pression normale, s'oxydant assez rapidement à l'air.

J'indique dès maintenant que les réactions qui vont suivre ont été effectuées avec le cyclohexène du monochlorocyclohexane et avec celui provenant du cyclohexanol. Les produits obtenus se sont montrés identiques.

Action des acides organiques sur le cyclohexène. — Les acides organiques chauffés à haute température avec le cyclohexène donnent, par addition des deux molécules, les éthers du cyclohexanol. Mais, alors qu'avec l'acide formique l'action est rapide, avec les autres acides elle est très lente.

Les acides acétique, benzoïque ne donnent, après 48 heures de chauffe entre 180° et 230°, que de très petites quantités des éthers correspondants, moins d'un trentième des quantités théoriques.

En présence d'une petite quantité d'acide sulfurique la combinaison est complète après 12 à 15 jours de con-

tact à froid. Une partie du cyclohexène est transformée en produits bruns.

Cette hydratation indirecte du cyclohexène est une application de la méthode réalisée par MM. Bouchardat et Lafont dans la série terpénique.

Formiate de cyclohexyle. — L'acide formique cristallisable et le cyclohexène, pris en quantités équimoléculaires et chauffés en vases clos à 180°, sont à peu près intégralement combinés au bout de 12 heures.

$$H - CO^2H + C^6H^{10} = C^6H^{11} - O - CO - H.$$

Après réaction, l'éther formique brut du cyclohexanol est lavé à l'eau, séché sur le sulfate de sodium anhydre et distillé. L'éther formique ainsi obtenu est identique à celui que je décrirai plus loin préparé par éthérification directe du cyclohexanol.

Analyse du formiate de cyclohexyle.

	Trouvé.	Calculé pour $HCO^2.C^6H^{11}$.
C pour 100.........	65,51	65,62
H pour 100.........	9,43	9,37

Acétate de cyclohexyle. — L'acétate de cyclohexyle obtenu en combinant l'acide acétique cristallisable au cyclohexène est identique à celui que M. Baeyer a préparé par éthérification du cyclohexanol. Il possède une odeur agréable, rappelant un peu celle de l'acétate d'amyle; il bout à 175°.

Analyse de l'acétate de cyclohexyle.

	Trouvé.	Calculé pour $CH^3.CO^2.C^6H^{11}$.
C pour 100..........	67,31	67,60
H pour 100.........	9,97	9,85

Benzoate de cyclohexyle. — Le benzoate de cyclohexyle est un liquide mobile, incolore. Il est identique à celui que je décrirai avec les autres éthers du cyclohexanol.

Analyse du benzoate de cyclohexyle.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5.CO^2.C^6H^{11}$.
C pour 100..........	76,31	76,47
H pour 100.........	7,79	7,84

CHAPITRE III.

ACTION DE L'IODE ET DE L'OXYDE DE MERCURE SUR LE CYCLOHEXÈNE EN PRÉSENCE DE DIVERS RÉACTIFS.

Historique de la réaction. — L'action de l'iode et de l'oxyde de mercure en présence d'eau sur les composés non saturés est différente suivant les séries auxquelles appartiennent les corps mis en réaction.

M. Lippmann (¹), qui paraît s'être occupé le premier de cette réaction, avait opéré sur l'amylène. Il obtint ainsi, par fixation des éléments de l'acide hypo-iodeux, une iodhydrine :

$$2C^5H^{10} + HgO + I^4 + H^2O = 2(OH - C^5H^{10} - I) + HgI^2.$$

M. Bougault, en faisant réagir de même l'iode, l'oxyde de mercure et l'eau sur les dérivés benzéniques à chaîne allylique, constata aussi la formation de l'iodhydrine d'un glycol.

Avec les composés benzéniques à chaîne propénylique,

(¹) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 968.

il se formait d'abord une iodhydrine, mais, alors qu'un excès d'oxyde de mercure était sans action sur les dérivés iodés obtenus des composés allyliques, il y avait, dans le cas des iodhydrines provenant de composés propényliques, formation d'un aldéhyde; l'anéthol avait ainsi fourni l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique [1] :

$$2(CH^3O - C^6H^4 - CH = CH - CH^3) + HgO + H^2O + I^4$$
$$= 2(CH^3O - C^6H^4 - CH\,OH - CHI - CH^3) + HgI^2$$
$$2(CH^3O - C^6H^4 - CH\,OH - CHI - CH^3) + HgO$$
$$= 2\left(CH^3O - C^6H^4 - CH\begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}\right) + HgI^2.$$

Cet auteur obtenait d'ailleurs les mêmes résultats lorsque les réactions étaient effectuées en employant l'éther ou l'alcool comme solvant.

D'ailleurs plusieurs savants, notamment M. Wijs [2], M. Bougault (*loc. cit.*), ont effectué la réaction soit avec l'oxyde de mercure et l'eau, soit avec le bichlorure de mercure et l'eau.

M. Wijs admet qu'il y a, dans le second cas, production de chlorure d'iode, lequel est immédiatement détruit par l'eau avec formation d'acide chlorhydrique et d'acide hypo-iodeux; ce dernier s'additionnerait aussitôt à la molécule éthylénique.

En appliquant ces réactions au cyclohexène, j'ai constaté qu'il était nécessaire de distinguer entre les divers cas que je viens de citer.

En faisant agir l'iode, l'oxyde de mercure et l'eau sur le cyclohexène, en présence d'un solvant non susceptible d'entrer en réaction, tel que l'éther, on constate une réaction immédiate décelée par l'élévation de température du mélange et la décoloration du liquide; il se forme ainsi

---

(1) Thèse de Doctorat, 1902, p. 11.

(2) *Zeit. f. angew. Chem.*, t. XI, p. 291.

la mono-iodhydrine d'un glycol I — C^6H^{10} — OH ; en opérant en présence d'un alcool R — OH, on obtient le dérivé éthéré de l'iodhydrine I — C^6H^{10} — OR; en présence d'un anhydride d'acide organique R — CO^2H, il y a formation de l'éther-sel correspondant à une iodhydrine I — C^6H^{10} — OOC — R. D'ailleurs, ainsi que je viens de l'exposer, les auteurs qui se sont occupés de ces réactions ont généralement opéré indifféremment soit avec l'oxyde jaune de mercure, soit avec le bichlorure de mercure. En employant le bichlorure au lieu d'oxyde jaune de mercure dans l'action sur le cyclohexène et cela avec ou sans eau, on obtient une chloro-iodhydrine I — C^6H^{10} — Cl ; l'analogie se poursuit avec le bromure mercurique. Enfin, si, au lieu d'employer les sels mercuriques minéraux, on met en réaction des sels organiques R — CO — OHgO — OC — R, on obtient des iodhydrines identiques à celles formées par action des anhydrides d'acides et de l'oxyde mercurique.

Les deux Chapitres qui vont suivre seront consacrés à l'étude des différentes réactions que je viens d'esquisser.

Action de l'iode sur le cyclohexène en présence d'oxyde de mercure et d'eau.

Lorsque à 2^{mol} de cyclohexène dissous dans l'éther on ajoute 1^{mol} d'eau, 1^{mol} d'oxyde jaune de mercure, puis, peu à peu et en agitant, de l'iode, celui-ci disparaît aussitôt. Quand on a employé 4^{at} d'halogène, la liqueur ne se décolore plus après une nouvelle addition; un excès d'oxyde jaune ne modifie pas la réaction. Celle-ci donne naissance à la mono-iodhydrine d'un orthocyclohexanediol qu'on prépare dès lors de la façon suivante :

40^g de cyclohexène sont dissous dans 150^{cm^3} d'éther exempt d'alcool; on ajoute 7^g à 8^g d'eau et 55^g d'oxyde jaune de mercure, puis, par petites portions, 124^g d'iode

pulvérisé, en agitant après chaque addition. La réaction développe de la chaleur et il est nécessaire de refroidir. On filtre à la trompe après décoloration de la liqueur et le biiodure séparé est lavé à l'éther. La dissolution éthérée est agitée avec une solution concentrée d'iodure de potassium, contenant une petite quantité de sulfite acide de sodium pour enlever l'iodure mercurique et les traces d'iode qui restent. Le liquide est séché sur le sulfate de sodium anhydre ou le chlorure de calcium fondu; ce dernier sel employé dans mes premiers essais, par suite de sa réaction alcaline, altérait l'iodhydrine formée, ainsi que je l'avais signalé. Le chlorure de calcium fondu pur est sans action sur cet éther iodhydrique.

Après dessiccation, l'iodhydrine est extraite de sa solution éthérée par distillation du solvant. Elle reste dans le ballon à l'état de matière huileuse. Elle cristallise après refroidissement, spontanément ou par amorçage. Les cristaux, séparés par essorage d'une petite quantité de matière huileuse qui les imprègne, sont purifiés par des cristallisations dans l'éther anhydre ou le benzène.

La réaction qui donne naissance à ce corps semble être la suivante :

$$2C^6H^{10} + HgO + I^4 + H^2O = 2(I - C^6H^{10} - OH) + HgI^2.$$

Cette réaction peut, comme d'ailleurs les actions similaires que nous verrons dans la suite, être décomposée en deux phases. Dans une première action 1^{mol} de cyclohexène réagit sur la molécule d'oxyde mercurique, la molécule d'eau et 2^{at} d'iode :

$$C^6H^{10} + HgO + I^2 + H^2O = I - C^6H^{10} - OH + I - Hg - OH.$$

L'oxy-iodure de mercure ainsi formé, de couleur jaune rouge et facilement décelable, réagit à son tour sur une deuxième molécule de cyclohexène et 2^{at} d'iode en don-

nant une deuxième molécule d'iodhydrine :

$$C^6H^{10} + I - Hg - OH + I^2 = I - C^6H^{10} - OH + HgI^2.$$

Il y a ainsi fixation de 1^{mol} d'acide hypo-iodeux sur 1^{mol} de cyclohexène. Les analyses du corps ainsi isolé concordent avec la formule $OH - C^6H^{10} - I$, c'est-à-dire avec la composition de l'éther mono-iodhydrique d'un orthocyclohexanediol :

Analyse de l'iodhydrine du cyclohexanediol.

	Trouvé.	Calculé pour $I.C^6H^{10}.OH$.
C pour 100	31,62	31,85
H »	4,90	4,86
I »	55,64	56,19

Mono-iodhydrine de l'orthocyclohexanediol :
$I - C^6H^{10} - OH$.

— L'iodhydrine cristallise en gros prismes orthorhombiques, incolores, inaltérables à la lumière lorsqu'ils sont purs, très stables à la température ordinaire, à peu près inodores. Elle est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans la benzine, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'acétone, le chloroforme. Elle fond à 41°, 5-42° et se sublime dans le vide dès la température ordinaire. Elle se décompose lorsqu'on la chauffe au-dessus de 100° et est entraînée par la vapeur d'eau avec légère décomposition.

Ce composé est un isomère de l'iodhydrine de la quinite (1).

Action de l'iode sur le cyclohexène en présence de l'oxyde de mercure et des alcools.

Lorsque, dans la réaction précédente, au lieu de se servir d'éther comme solvant, on emploie un alcool tel que

(1) Baeyer, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXVIII, p. 97.

l'alcool méthylique ou l'alcool éthylique, le produit obtenu est différent.

L'opération est conduite comme il a été dit pour l'iodhydrine. L'alcool employé doit être aussi privé d'eau que possible. La liqueur alcoolique résultant de la réaction est versée dans une solution d'iodure de potassium additionnée d'une trace de sulfite acide de sodium, pour éliminer l'iodure de mercure et l'iode non combiné. Le produit réuni au fond du vase est séparé et desséché sur le sulfate de sodium anhydre, puis il est dissous dans l'éther et cette solution, additionnée de potasse pulvérisée, est laissée pendant 24 heures en contact en agitant fréquemment. Une petite quantité d'iodhydrine $I - C^6H^{10} - OH$ formée dans la réaction est ainsi détruite. Après ce traitement l'iodhydrine est séparée du solvant par distillation sous pression réduite.

Dans ce cas, c'est-à-dire en présence d'un alcool, la réaction se passe comme si le carbure fixait les éléments de l'éther hypo-iodeux de l'alcool employé.

Par exemple, avec l'alcool méthylique, la réaction serait :

$$2C^6H^{10} + 2CH^3 - OH + I^4 + HgO$$
$$= 2(CH^3 - O - C^6H^{10} - I) + HgI^2 + H^2O.$$

En réalité la réaction ne se passe pas complètement ainsi. Il se forme, en même temps que l'éther-oxyde, une certaine quantité de la monoiodhydrine $I - C^6H^{10} - OH$ précédemment décrite ; ce fait peut s'expliquer par l'intervention de la molécule d'eau qui prend naissance dans la réaction formulée.

On peut encore concevoir que la réaction est effectuée en deux temps, comme dans le cas de la mono-iodhydrine.

Dans une première action on aurait :

$$C^6H^{10} + I^2 + HgO + CH^3 - OH$$
$$= I - C^6H^{10} - OCH^3 + I - Hg - OH.$$

Il se formerait ainsi une molécule d'éther oxyde de l'iodhydrine et une molécule d'oxy-iodure de mercure.

La deuxième action effectuée avec l'oxy-iodure du mercure serait identique à celle décrite pour l'iodhydrine; l'oxy-iodure de mercure ne pouvant former que ce corps:

$$C^6H^{10} + I^2 + I - Hg - OH = I - C^6H^{10} - OH + HgI^2.$$

Cette série des deux réactions hypothétiques suppose qu'il se fait molécules égales de mono-iodhydrine et d'éther oxyde de cette mono-iodhydrine.

En est-il réellement ainsi?

La difficulté de la séparation des deux composés ne m'a pas permis de trancher la question. Cependant le rendement en éther oxyde de l'iodhydrine dépasse toujours notablement celui prévu par les deux équations successives qui viennent d'être formulées dans la seconde hypothèse.

Peut-être pourrait-on admettre une explication mixte? dans une première action il se fait une molécule d'éther oxyde de l'iodhydrine et une molécule d'oxy-iodure de mercure. Celui-ci, instable en présence d'alcool concentré, se dédouble suivant l'équation :

$$2(I - Hg - OH) = HgI^2 + HgO + H^2O.$$

L'eau ainsi formée, étant absorbée dans le grand excès d'alcool, n'interviendrait dans les réactions que pour une faible part. On sait d'ailleurs que certains sels mixtes sont facilement dissociés en présence d'eau ou d'alcool.

L'action de la potasse, dont l'emploi a été indiqué à propos de la purification de l'éther oxyde, n'a d'autre but que d'enlever la mono-iodhydrine en la transformant en un composé très volatil. Nous verrons en effet, par la suite, que cet alcali agit à froid sur la mono-iodhydrine pour donner naissance à un oxyde d'éthylène de point d'ébullition bien inférieur à celui des éthers oxydes

de la mono-iodhydrine du cyclohexanediol, non attaqués par la potasse dans ces conditions.

Voici la description des éthers obtenus avec les alcools méthylique et éthylique.

Éther oxyde méthylique de la mono-iodhydrine du cyclohexanediol $I - C^6H^{10} - OCH^3$. — Cet éther constitue un liquide huileux, mobile, à peu près incolore, d'odeur et de saveur aromatiques, de densité 1,565 à 14°, très stable à la température ordinaire, ne se colorant pas à la lumière. Il ne peut être distillé à la pression normale sans décomposition; sous pression réduite, il bout inaltéré à 114° sous 49^{mm}. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique :

Analyse de l'iodhydrine méthylique.

	Trouvé.	Calculé pour $I.C^6H^{10}.OCH^3$.
C pour 100..........	35,08	35,00
H »	5,54	5,41
I »	52,55	52,91

Éther oxyde éthylique de la mono-iodhydrine du cyclohexanediol : $I - C^6H^{10} - OC^2H^5$. — Ce composé est formé en effectuant la réaction en présence d'alcool éthylique absolu.

C'est un liquide huileux, incolore, d'odeur et de saveur aromatiques, de densité 1, 484 à 15°, ne se colorant pas à la lumière, bouillant à 118° sous 47^{mm} sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'acide acétique.

Analyse de l'iodhydrine éthylique.

	Trouvé.	Calculé pour $I.C^6H^{10}.OC^2H^5$.
C pour 100..........	38,10	37,79
H »	6,20	5,90
I »	49,47	50,00

Action de l'iode sur le cyclohexène en présence de l'oxyde de mercure et des anhydrides d'acides.

L'iode et l'oxyde de mercure réagissent sur le cyclohexène pour donner naissance à un éther iodhydrique et éther sel d'un cyclohexanediol 1-2.

La réaction générale est de même allure que celles précédemment formulées : 4^{at} d'iode, et 1^{mol} d'oxyde de mercure réagissent sur 2^{mol} de cyclohexène en présence de 1^{mol} d'anhydride d'acide pour donner naissance à 2^{mol} d'éther et 1^{mol} d'iodure de mercure.

En prenant l'anhydride acétique pour exemple, la réaction sera la suivante :

$$2\,C^6H^{10} + HgO + I^4 + CH^3 - CO - O - CO\,CH^3$$
$$= 2(CH^3 - CO - OC^6H^{10} - I) + HgI^2.$$

Voici comment j'ai opéré dans le cas de cet anhydride :

40^g de cyclohexène sont dissous dans 100^{cm^3} d'éther anhydre exempt d'alcool; on ajoute 25^g d'anhydride acétique, 55^g d'oxyde de mercure, puis, par petites quantités, 124^g d'iode finement pulvérisé, en agitant après chaque addition. La réaction est très énergique surtout au début et il est nécessaire de refroidir. Après addition de la totalité de l'halogène la liqueur éthérée est séparée du biiodure formé, puis lavée rapidement avec une solution d'iodure de potassium renfermant un peu de bisulfite alcalin. On évite un contact prolongé, l'iodure décomposant le dérivé iodé formé. On lave ensuite à plusieurs reprises à l'eau distillée. La solution est séchée sur le sulfate de sodium anhydre; l'éther est ensuite chassé par évaporation. Le corps obtenu est l'éther mono-iodhydrique et mono-acétique d'un cyclohexanediol 1-2.

En remplaçant l'anhydride acétique par d'autres anhydrides on obtient des dérivés analogues.

Les réactions qui donnent naissance à ces éthers se

passent en deux phases très caractéristiques. Dans le cas de l'anhydride acétique, par exemple, une première action s'effectue :

$$CH^3 - CO - O - CO - CH^3 + HgO + I^2 + C^6H^{10}$$
$$= CH^3 - CO^2C^6H^{10} - I + CH^3 - CO^2Hg - I.$$

Il se forme ainsi un acéto-iodure de mercure en même temps qu'une première molécule d'acéto-iodhydrine du glycol hydroaromatique. Dans une deuxième période de réaction, deux autres atomes d'iode réagissent sur l'acéto-iodure de mercure et le cyclohexène.

$$CH^3 - COO - Hg - I + I^2 + C^6H^{10}$$
$$= CH^3 - CO^2 - C^6H^{10} - I + HgI^2,$$

donnant une deuxième molécule d'acéto-iodhydrine tandis que tout le mercure passe à l'état de biiodure.

La réaction se passe comme si le cyclohexène fixait les éléments de l'anhydride mixte acétique et hypo-iodeux.

La réaction a bien lieu en deux temps, car, si l'on emploie moins de 4^{at} d'iode, on peut isoler l'acéto-iodure de mercure, d'ailleurs difficilement séparable du biiodure de mercure qui l'accompagne. Les deux réactions indiquées se font concurremment, ce qui ajoute à la difficulté; mais la formation du sel mixte est facilement décelée par sa couleur jaune clair. Ce sel mixte paraît d'ailleurs peu stable, car, isolé et mis en suspension dans l'éther, il se dédouble bientôt en donnant un dépôt de biiodure de mercure :

$$2[CH^3 - CO^2 - Hg - I] = (CH^3 - CO^2)^2Hg + HgI^2.$$

J'ai d'ailleurs fait état de cette instabilité à propos de la réaction de l'oxy-iodure de mercure.

Si l'on cherche à expliquer le mécanisme de l'action des anhydrides d'acides en présence de l'oxyde jaune de mercure, on doit remarquer que l'anhydride et l'oxyde mer-

curique interviennent en quantités équimoléculaires, c'est-à-dire dans la proportion qui correspond à la composition du sel mercurique et que, comme je le montrerai dans le Chapitre suivant, les sels mercuriques donnent précisément une réaction identique à celle du mélange anhydride et oxyde de mercure.

Le sel mercurique se forme-t-il donc dans une première action?

Béchamp ([1]) a montré que les oxydes anhydres, et notamment l'oxyde rouge de mercure, sont sans action à froid sur les anhydrides d'acides; d'après cet auteur, l'action ne commence qu'au-dessus de 100°.

Il est à supposer que l'oxyde jaune de mercure desséché à basse température, tel que celui employé dans ces réactions, retient des traces d'eau qui, au contact de l'anhydride acétique, donnent naissance à de l'acide acétique. Celui-ci agit sur l'oxyde de mercure pour former de l'acétate mercurique et de l'eau :

$$CH^3 - CO - O - CO - CH^3 + H^2O = 2CH^3 - CO^2H,$$
$$2CH^3 - CO^2H + HgO = (CH^3 - CO^2)^2Hg + H^2O.$$

Le cycle recommence.

Cette action serait analogue à celle observée par M. Colson ([2]) sur le mélange anhydride acétique et chaux additionné d'un peu d'acide acétique.

Voici les propriétés des corps obtenus avec les anhydrides acétique, propionique et benzoïque.

Éther acétique et iodhydrique du cyclohexanediol : $CH^3 - COO - C^6H^{10} - I$. — C'est un liquide huileux coloré en jaune, d'odeur et de saveur aromatiques, de densité 1,61 à 0°, se colorant assez rapidement par mise en liberté d'iode, se décomposant à la distillation sous

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XII, p. 516.
([2]) *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 1062.

pression réduite, ne cristallisant pas à 0°; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique.

Dosage de l'iode dans l'acéto-iodhydrine.

	Trouvé.	Calculé pour $CH^3.CO^2.C^6H^{10}.I.$
I pour 100...........	47,80	47,38

Éther propionique et iodhydrique du cyclohexanediol : $CH^3-CH^2-COO-C^6H^{10}-I.$ — Liquide huileux jaunâtre, d'odeur et de saveur voisines de celles du dérivé acétique, de densité 1,54 à 0°, se décomposant avant de distiller, ne cristallisant pas à 0°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique :

Dosage de l'iode dans la propio-iodhydrine.

	Trouvé.	Calculé pour $CH^3.CH^2.CO^2.C^6H^{10}.I.$
I pour 100....	45,37	45,04

Éther benzoïque et iodhydrique du cyclohexanediol : $C^6H^5-COO-C^6H^{10}-I.$ — Cet éther se forme plus difficilement que les précédents, le rendement ne dépasse pas 40 pour 100. Après recristallisation d'un mélange d'éther et d'alcool, il se présente en grosses tables incolores, inodores. Il est soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool ordinaire, insoluble dans l'eau. Il fond à 54°.

Dosage de l'iode dans la benzo-iodhydrine.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5.CO^2.C^6H^{10}.I.$
I pour 100..........	38,10	38,48

CHAPITRE IV.

ACTION DE L'IODE ET DES SELS DE MERCURE SUR LE CYCLOHEXÈNE.

1. — Action des sels mercuriques à acides organiques.

J'ai exposé, dans le Chapitre précédent, que l'action du mélange anhydride d'acide et oxyde jaune de mercure pouvait être ramenée à l'action du sel correspondant. L'expérience vérifie cette prévision. Les résultats obtenus sont identiques. Il est toutefois nécessaire d'opérer un peu différemment; le sel de mercure et l'iode sont introduits par petites portions dans la solution éthérée de cyclohexène. On commence par mettre une petite quantité de sel de mercure dans le liquide et l'on ajoute l'iode par fractions en agitant; lorsque la liqueur ne se décolore plus, on ajoute une nouvelle quantité de sel de mercure et ainsi jusqu'à addition totale du sel mercurique et de l'iode.

De cette façon, la réaction est plus régulière. De petites quantités d'alcool dans la solution éthérée ne pouvant donner naissance à des réactions secondaires, sont sans importance.

Outre les éthers déjà décrits, j'ai essayé de préparer, au moyen de leurs sels de mercure, d'autres composés, notamment les éthers tartriques neutre et acide, mais l'insolubilité du tartrate mercurique dans les solvants employés, éther, alcool, eau, a empêché toute réaction de s'opérer.

2. — Action des sels haloïdes de mercure.

Comme suite à cette étude, j'ai fait réagir après les sels organiques de mercure les sels haloïdes mercuriques : le

bichlorure de mercure, le bromure et aussi, par analogie, le cyanure de mercure.

Les réactions ont été conduites comme précédemment; avec le chlorure et le bromure de mercure, j'ai obtenu des résultats analogues à ceux déjà décrits. Avec le cyanure mercurique, au contraire, les résultats ont été négatifs.

Le bichlorure de mercure, par exemple, réagit sur le cyclohexène en présence d'iode en donnant naissance à un chloro-iodure de mercure et à 1^{mol} de chloro-iodhydrine d'un cyclohexanediol; puis le chloro-iodure, réagissant à son tour en présence d'iode, donne une deuxième molécule de chloro-iodhydrine et du bi-iodure de mercure :

$$C^6H^{10} + HgCl^2 + I^2 = Cl - C^6H^{10} - I + Cl - Hg - I,$$
$$C^6H^{10} + Cl - Hg - I + I^2 = Cl - C^6H^{10} - I + HgI^2.$$

La présence d'une petite quantité d'eau ne change pas le résultat.

Dans la réaction qui donne naissance à la chloro-iodhydrine, il y a fixation de 1^{mol} de protochlorure d'iode sur chaque molécule de carbure. Le même corps peut d'ailleurs être obtenu par action directe du protochlorure d'iode sur le cyclohexène.

Pour préparer le cyclohexane chloro-iodé-1-2 par ce procédé, 41^g de cyclohexène sont dissous dans 100^{cm^3} d'acide acétique cristallisable. On ajoute à cette solution, par petites portions, $80^g,50$ de protochlorure d'iode dissous dans 200^{cm^3} d'acide acétique. La réaction se fait avec dégagement de chaleur et il est nécessaire de refroidir. La liqueur acétique est ensuite versée dans un grand excès d'eau contenant une trace de sulfite acide de sodium. Le composé réuni au fond en un liquide huileux est séparé, desséché et distillé sous pression réduite.

Cette addition de chlorure d'iode au cyclohexène jus-

tifie l'hypothèse formulée par M. Wijs [1] de la formation intermédiaire de ce corps dans la préparation de certaines iodhydrines.

Chloro-iodocyclohexane-1-2 : I — C^6H^{10} — Cl. — Obtenu par l'un des deux procédés décrits, le chloro-iodocyclohexane est un liquide huileux, presque incolore lorsqu'il vient d'être préparé, mais prenant bientôt une coloration rouge; son odeur est camphrée; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool; sa densité est 1,760 à 14°. Il est très rapidement entraîné par la vapeur d'eau avec légère décomposition. Il ne peut être distillé à la pression ordinaire, mais il bout sans décomposition à 117°-118° sous 14mm :

Analyse du chloro-iodo-cyclohexane.

	Trouvé.	Calculé pour $I.C^6H^{10}.Cl$.
Cl pour 100	51,72	51,94
I »	14,33	14,51

Bromo-iodocyclohexane-1.2 : I — C^6H^{10} — Br. — En faisant réagir de même le bromure mercurique et l'iode sur le cyclohexène en solution éthérée, il se forme la bromo-iodhydrine d'un cyclohexanediol.

C'est un liquide huileux, coloré légèrement en rose, d'odeur camphrée analogue à celle du dérivé chloré, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Il a une densité de 2,07 à 0°. Il distille à 134°-136° sous 28mm avec décomposition.

Analyse du bromo-iodo-cyclohexane.

	Trouvé.	Calculé pour $Br.C^6H^{10}.I$.
Br pour 100	27,20	27,68
I pour 100	43,46	43,94

(1) *Zeits. für angew. Chem.*, t. XI, p. 291.

Action de l'iode en présence du cyanure de mercure sur le cyclohexène. — J'avais espéré que, par analogie, le cyanure de mercure se comporterait en présence de l'iode et du cyclohexène de même façon que le chlorure ou le bromure mercurique et qu'il y aurait ainsi formation d'un nitrile $I - C^6H^{10} - CN$. Il n'en est rien. Lorsqu'on ajoute à une solution de cyclohexène dans l'éther, de l'iode et du cyanure de mercure suivant les proportions indiquées précédemment, l'allure de la réaction paraît être analogue et correspondre à l'équation

$$2C^6H^{10} + (CN)^2Hg + I^4 = 2(I - C^6H^{10} - CN)^2 + HgI^2.$$

Mais si, après avoir séparé le biiodure de mercure formé, on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée, on voit le vase se tapisser d'une cristallisation de longues aiguilles; celles-ci sont de l'iodure de cyanogène, CNI, souillé d'un peu d'iodure mercurique resté dans la solution; il n'y a qu'une trace d'un composé huileux azoté qui est vraisemblablement le nitrile cherché. La formation de l'iodure de cyanogène correspond bien, en effet, aux quantités indiquées dans la première partie de l'équation précédente.

J'ai essayé, en variant les conditions expérimentales, mais sans succès d'ailleurs, d'obtenir le nitrile.

CHAPITRE V.

CIS ORTHOCYCLOHEXANEDIOL ET DÉRIVÉS.

Généralités. — La théorie prévoit l'existence de deux séries de stéréo-isomères cis et cis trans pour les dérivés ortho disubstitués du cyclohexane. Le premier type bien défini de dérivé ortho du cyclohexane qui ait été décrit est l'orthonaphtène glycol de Markownikoff qui cristallise

nettement et donne des éthers bien définis. Il était donc permis de prévoir l'existence d'un deuxième glycol ortho substitué et de s'attendre à le trouver par saponification de certains des éthers iodhydriques précédemment décrits.

En fait, nous verrons que ces éthers sont des dérivés soit de l'orthonaphtène glycol, soit du glycol stéréo-isomère prévu.

Dans une publication préliminaire à l'Académie des Sciences ([1]), j'ai désigné l'orthonaphtène glycol par la lettre α et le glycol que j'ai isolé par la lettre β. J'exposerai plus loin les raisons qui me font considérer le glycol de Markownikoff comme étant le dérivé trans et son isomère le β-orthocyclohexanediol, comme le dérivé cis. Je me servirai dès à présent de ces désignations, l'orthonaphtène glycol étant le *trans orthocyclohexanediol*, le β-orthocyclohexanediol étant le *cis orthocyclohexanediol.*

Les éthers iodhydriques obtenus dans les deux premières réactions : iodhydrine

$$I - C^6H^{10} - OH$$

et éthers-oxydes de cette iodhydrine

$$I - C^6H^{10} - O\,CH^3, \qquad I - C^6H^{10} - O\,C^2H^5,$$

sont des dérivés du cis cyclohexanediol-1.2 ; les composés obtenus par action des anhydrides d'acides ou des sels mercuriques minéraux et organiques sont des dérivés trans. Je commencerai l'étude par les dérivés de la première série.

J'ai fait réagir sur l'iodhydrine du cis orthocyclohexanediol l'hydrogène naissant, la potasse, la chaux, l'oxyde

---

([1]) *Comptes rendus,* t. CXXXVI, p. 385.

d'argent, l'ammoniaque, les sels d'argent (cyanure, nitrite), les sels de potassium (acétate, carbonate).

Je passerai en revue ces différentes actions.

1. — Action de l'hydrogène sur l'iodhydrine du cis orthocyclohexanediol.

J'avais pour but la transformation de la mono-iodhydrine en cyclohexanol

$$I - C^6H^{10} - OH + H^2 = HI + C^6H^{11} - OH,$$

ainsi que l'avait fait M. Baeyer ([1]) avec la mono-iodhydrine des quinites ou paracyclohexanediols. D'ailleurs, dans la série ortho, Fortey avait tenté la même réaction sur la chlorhydrine $Cl - C^6H^{10} - OH$ obtenue par addition de l'acide hypochloreux au cyclohexène ([2]). Cet essai n'avait donné aucun résultat positif.

J'ai opéré d'abord la réduction comme M. Baeyer l'a fait par action de la poudre de zinc sur l'iodhydrine en solution acétique, en évitant toute élévation notable de température. Je n'ai obtenu dans cette réaction que du cyclohexène. M. Bougault a déjà signalé des actions analogues dans le cas de dérivés ortho ([3]).

Avec le sodium agissant sur la solution acétique d'iodhydrine, même insuccès.

Le sodium agissant sur la solution alcoolique d'iodhydrine donne l'oxyde d'éthylène du cis orthocyclohexanediol et du cyclohexène.

En résumé, je n'ai pu hydrogéner régulièrement la mono-iodhydrine du cis glycol hydroaromatique.

Nous verrons plus loin une méthode indirecte d'hydrogénation de ce composé qui permet d'atteindre le but cherché.

([1]) *Lieb. Ann.*, t. CCLXXVIII, p. 98.

([2]) *Journ. Chem. Soc.*, t. LXXIII, p. 948.

([3]) Thèse de Doctorat, 1902, p. 15.

2. — Action des agents de saponification sur l'iodhydrine du cis cyclohexanediol-1.2.

Les alcalis ou l'oxyde d'argent réagissent sur la mono-iodhydrine du cis cyclohexanediol-1.2 de façon différente suivant les circonstances de la réaction :

La potasse aqueuse agissant à chaud sur l'iodhydrine donne surtout naissance au glycol correspondant : le cis orthocyclohexanediol.

De même, l'oxyde d'argent réagit à froid sur une solution alcoolique de l'iodhydrine en fournissant le même composé en petite proportion et en plus forte quantité l'éther-oxyde interne correspondant à ce glycol.

La potasse fondue et pulvérisée ou l'oxyde d'argent agissent sur la solution éthérée d'iodhydrine en donnant exclusivement l'éther-oxyde interne signalé.

Celui-ci étant le terme de passage de la préparation du cis cyclohexanediol 1-2, nous étudierons d'abord la préparation de cet éther.

A. — OXYDE D'ÉTHYLÈNE DU CIS ORTHOCYCLOHEXANEDIOL.

L'éther-oxyde interne du cis orthocyclohexanediol se prépare par l'action des alcalis sur la mono-iodhydrine correspondante.

La réaction productrice est semblable à celle qui donne naissance à l'oxyde d'éthylène du glycol proprement dit à partir de l'éther monochlorhydrique de cet alcool.

$$\begin{array}{ccc} & CH - OH & \\ H^2C & & CH - I \\ H^2C & & CH^2 \\ & CH^2 & \end{array} + KOH = \begin{array}{ccc} & CH - O & \\ H^2C & & CH \\ H^2C & & \\ & CH^2 & \end{array} + KI + H^2O.$$

Préparation. — Pour effectuer cette réaction, il suffit

d'ajouter à une solution éthérée de mono-iodhydrine hydroaromatique de la potasse finement pulvérisée et de provoquer la réaction par des agitations répétées. Le rendement est de 75 à 80 pour 100 de la théorie.

Le résultat est identique avec l'oxyde d'argent.

L'action à l'ébullition de la quantité théorique de potasse en solution alcoolique sur l'éther mono-iodhydrique donne de même l'oxyde d'éthylène hydroaromatique.

En solution aqueuse à chaud, la potasse agit sur la mono-iodhydrine en produisant l'éther-oxyde interne, mais en moindre quantité, celui-ci s'hydratant rapidement dès 80° pour fournir le glycol correspondant.

La chaux vive et la chaux éteinte sont sans action à froid sur la solution éthérée de mono-iodhydrine.

La première réaction décrite donnant les plus forts rendements doit être employée. Voici les conditions dans lesquelles elle m'a fourni les meilleurs résultats :

On dissout dans 300^{cm^3} d'éther sec 100^g d'iodhydrine, puis on ajoute au liquide refroidi et agité le double environ de la quantité théorique de potasse récemment fondue et pulvérisée; la réaction s'opère au début avec dégagement de chaleur. Après 48 heures pendant lesquelles le mélange a été fréquemment agité, on isole la liqueur éthérée et l'on épuise le résidu à l'éther. Les liqueurs réunies sont distillées. A 83°-85° passe une petite quantité de cyclohexène. Entre 125° et 140°, on recueille l'oxyde interne impur qu'on soumet à la distillation fractionnée. La portion bouillant à 131°-132° constitue l'oxyde d'éthylène hydroaromatique pur.

Propriétés. — L'éther-oxyde du cis orthocyclohexanediol est un liquide incolore, très mobile, d'odeur forte, de saveur brûlante. Il a une densité de 0,975 à 15° et bout à 131°,5 sous 760^{mm}. Il ne cristallise pas à — 10°. Ce corps est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, l'acide acétique.

L'analyse donne des résultats conformes à la formule $C^6H^{10}O$:

Analyse de l'éther interne du cis cyclohexanediol 1.2.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{10}O$.
C pour 100..........	73,11	73,46
H pour 100.........	10,43	10,20

La densité de vapeur prise par la méthode de Meyer dans la vapeur d'aniline a été trouvée égale à 3,36. La densité calculée d'après la formule est 3,40.

C'est un isomère du cyclohexanone et du tétrahydrophénol de M. Baeyer (*loc. cit.*). Il est à remarquer que suivant la règle générale il bout notablement plus bas que le premier de ces deux isomères. Ses réactions sont très voisines de celles de l'oxyde d'éthylène de Wurtz.

J'examinerai successivement l'action sur cet éther de l'hydrogène, de l'eau, du sulfite acide de sodium, de l'ammoniac, des amines, des acides organiques, de l'acide cyanhydrique.

a. — **Action de l'hydrogène.**

L'action de l'amalgame de sodium à froid sur la solution hydroalcoolique d'éther-oxyde du cis glycol, celle du sodium sur la solution alcoolique bouillante ne m'ont fourni aucun résultat satisfaisant.

Au contraire, en employant la méthode d'hydrogénation de MM. Sabatier et Senderens, c'est-à-dire en faisant passer l'éther interne aromatique en présence d'un excès d'hydrogène sur du nickel réduit chauffé à 160°, j'ai obtenu par fixation de 2H le cyclohexanol avec un rendement très voisin de la théorie.

CH—O
H²C CH
H²C CH²
CH²
+ H² =
CH OH
H²C CH²
H²C CH²
CH²
.

La réaction est extrêmement rapide. L'appareil employé est le même que celui décrit pour l'hydrogénation du phénol ; on peut hydrogéner facilement 40g d'oxyde interne à l'heure. Il est d'ailleurs à remarquer qu'outre la facilité de l'ouverture de la chaîne oxygénée il y a seulement fixation de 2at d'hydrogène au lieu de 6at comme dans le cas du phénol.

Cette réaction, à la méthode d'hydrogénation près, est calquée sur celle de Wurtz qui, par fixation de H^2 sur l'oxyde d'éthylène du glycol ordinaire, obtint l'alcool éthylique (1).

Le procédé est d'ailleurs susceptible d'être appliqué aux oxydes d'éthylène en général.

Cyclohexanol. — Le cyclohexanol ainsi préparé présente une odeur amylique et camphrée ; il bout après dessiccation sur la baryte caustique et distillation à 160°,5-161° ; il se prend en masse cristalline à la température ordinaire. Il donne, avec l'isocyanate de phényle, une phényluréthane identique à celle préparée par M. Baeyer et à celle obtenue de l'hexahydrophénol du phénol.

Analyse du cyclohexanol.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{12}O$.
C pour 100.......	71,88	72
H pour 100.......	12,07	12

Pour comparer plus soigneusement le cyclohexanol de cette origine et celui préparé par hydrogénation du phénol je les ai éthérifiés. Les éthers obtenus des alcools des deux provenances se sont montrés identiques dans tous les cas.

Éthers oxydes du cyclohexanol. — Deux éthers oxydes, l'éther méthylique et l'éther éthylique ont été étudiés. Ils ont été formés à partir du cyclohexanol par

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXIX, p. 319.

éthérification directe; ils ont, en outre, été obtenus par hydrogénation catalytique en présence du nickel réduit, des éthers correspondants du phénol : l'anisol et le phénétol.

1° L'action des iodures alcooliques sur le cyclohexanol sodé donne des résultats médiocres par suite de la difficile transformation de la totalité du cyclohexanol en dérivé sodé. On arrive cependant à produire ce dernier en faisant à plusieurs reprises le vide dans le vase où le sodium réagit sur le cyclohexanol de façon à chasser l'hydrogène adhérent au métal, et aussi en diluant le cyclohexanol par un grand volume d'éther et divisant le sodium en poussière fine au moyen de toluène chaud. Il suffit d'ajouter ensuite au cyclohexanol sodé la quantité théorique d'iodure alcoolique et de refroidir, s'il est nécessaire, le ballon où se fait la préparation. Le produit de la réaction est lavé et fractionné par distillation.

2° L'hydrogénation des éthers oxydes phénoliques en présence du nickel réduit donne de meilleurs résultats. L'opération est identiquement conduite comme pour l'hydrogénation du phénol, mais la réaction est beaucoup plus lente. On laisse couler par l'ampoule 3^g ou 4^g d'éther oxyde phénolique à l'heure, l'hydrogène passant à 130^{cm^3} à la minute. Si on laisse écouler une quantité supérieure de l'éther phénolique, une partie se trouve inaltérée dans le produit recueilli. Dans cette action une petite quantité de carbure saturé, méthane ou éthane, provenant de la réduction de l'alcool qui éthérifie le phénol, prend naissance.

L'éther oxyde est purifié par distillation fractionnée.

Éther méthylique du cyclohexanol : $C^6H^{11} - OCH^3$. — L'oxyde de méthyle et de cyclohexyle est un liquide incolore, très mobile, d'odeur forte non désagréable, incristallisable à $-10°$, de densité 0,902 à 0°, bouillant à 135°,5 sous la pression normale. Il est à peu près inso-

luble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques. Il ne fixe pas le brome et ne décolore pas le permanganate de potassium :

Analyse de l'éther méthylique du cyclohexanol.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{11}.OCH^3$.
C pour 100.......	73,55	73,68
H pour 100.......	12,32	12,28

Éther éthylique du cyclohexanol : $C^6H^{11} - OC^2H^5$. — Cet éther oxyde a été signalé par M. Markownikoff comme prenant naissance lors de la préparation du tétrahydrobenzène dans l'action de la potasse alcoolique sur le cyclohexane monochloré; cet auteur ne paraît pas l'avoir isolé ([1]).

Analyse de l'éther éthylique du cyclohexanol.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{11}.OC^2H^5$.
C pour 100.......	75,07	75
H pour 100.......	12,64	12,5

L'oxyde d'éthyle et de cyclohexyle est un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable, ne cristallisant pas à $-10°$, de densité 0,891 à 0°, bouillant à 149°,5. Il est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique.

Éthers sels du cyclohexanol. — Ces éthers ont été obtenus par des procédés différents suivant l'acide mis en œuvre.

Éther formique du cyclohexanol : $H - CO^2 - C^6H^{11}$. — J'ai préparé cet éther par action de l'acide formique cristallisable sur le cyclohexanol. Le mélange de l'alcool

([1]) *Lieb. Ann.*, t. CCCII, p. 11.

et de l'acide, renfermant un excès de ce dernier, est laissé 24 heures en contact. On distille ensuite doucement. L'éther, qui passe au-dessus de 161°, est lavé avec un peu d'eau pour séparer le cyclohexanol plus soluble; on sèche et l'on distille :

Analyse du formiate de cyclohexyle.

	Trouvé.	Calculé pour $H.CO^2.C^6H^{11}$.
C pour 100.......	65,43	65,62
H pour 100.......	9,54	9,37

L'éther ainsi obtenu est identique à celui préparé par l'action de l'acide formique sur le cyclohexène ainsi que je l'ai indiqué au début de ce Mémoire.

C'est un liquide incolore, très mobile, à odeur agréable, ne cristallisant pas à 0°, de densité 1,010 à 0°, bouillant à 162°,5 sous la pression normale. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'acide formique, l'acide acétique.

Éther benzoïque du cyclohexanol :

$$C^6H^5 - CO^2 - C^6H^{11}.$$

— Cet éther s'obtient par action du chlorure de benzoyle sur le cyclohexanol en présence de pyridine. Le mélange est tiédi pendant quelques minutes, puis versé dans l'acide chlorhydrique dilué. On lave ensuite l'éther brut à l'eau à plusieurs reprises puis avec une solution de soude diluée; après un nouveau lavage à l'eau, on le dessèche et on le purifie par distillation sous pression réduite.

Le benzoate de cyclohexyle ainsi obtenu est identique à celui préparé par l'action de l'acide benzoïque sur le cyclohexène.

C'est un liquide assez mobile, incolore, inodore, de densité 1,068 à 0°, ne cristallisant pas à —10°, bouillant à 192°-193° sous une pression de 61^{mm}. Cet éther est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Analyse du benzoate de cyclohexyle.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5CO^2.C^6H^{11}$.
C pour 100.......	76,61	76,47
H pour 100.......	7,81	7,84

Éther succinique acide du cyclohexanol :

$$CO^2H - CH^2 - CH^2 - CO^2 - C^6H^{11}.$$

— Cet éther a été préparé par deux procédés différents donnant les mêmes résultats :

1° Action de l'anhydride succinique en excès sur le cyclohexanol à 140°, méthode employée d'abord par M. Haller pour la purification des bornéols à l'état d'éthers acides (1).

10g de cyclohexanol et 14g d'anhydride succinique sont chauffés 8 heures en vase clos à 140°. Le produit résultant est repris par l'éther qui dissout seulement le succinate acide. Après évaporation du solvant, l'éther acide est recristallisé dans l'alcool.

2° Action de l'anhydride succinique sur le cyclohexanol en présence de pyridine en petit excès, soit 1mol d'anhydride, 1mol de cyclohexanol et un peu plus de 1mol de pyridine.

On introduit dans un ballon 10g d'anhydride succinique, 10g de cyclohexanol et 8g de pyridine ; on tiédit le mélange pendant quelques instants au bain-marie. On lave ensuite le produit résultant refroidi, à deux reprises à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau. Après un nouveau traitement à la soude diluée et précipitation par l'acide chlorhydrique, on fait cristalliser dans l'alcool.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 456 et 1308.

Analyse du succinate acide de cyclohexyle.

	Trouvé.	Calculé pour $CO^2H.C^2H^4.CO^2.C^6H^{11}$.
C pour 100.....	59,77	60,00
H pour 100.....	8,22	8,00

Le succinate acide de cyclohexyle se présente en cristaux incolores, sans odeur, fusibles à 44°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout dans les lessives alcalines diluées en formant le sel correspondant.

Éther succinique neutre du cyclohexanol:

$$C^6H^{11} - OOC - CH^2 - CH^2 - CO^2 - C^6H^{11}.$$

— J'ai préparé cet éther par action du chlorure de succinyle sur le cyclohexanol en présence de pyridine.

7g de chlorure de succinyle, 10g de cyclohexanol et 9g de pyridine sont mélangés et chauffés quelque temps au bain-marie. Après refroidissement, le produit est lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau, puis à la potasse diluée et à l'eau.

Analyse du succinate neutre de cyclohexyle.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{11}.CO^2.C^2H^4.CO^2.C^6H^{11}$.
C pour 100....	68,19	68,08
H pour 100....	9,28	9,21

On obtient ainsi un liquide sirupeux, incolore, inodore, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

Je n'ai pu l'amener à cristallisation.

Éther phtalique acide du cyclohexanol:

$$HCO^2 - C^6H^4 - CO^2 - C^6H^{11},$$

— La préparation de cet éther acide a été réalisée par les deux méthodes employées pour l'éther succinique acide.

Après cristallisation dans l'alcool, l'éther phtalique acide du cyclohexanol se présente sous forme de gros cristaux incolores, inodores, fusibles à 99°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. Il forme avec les alcalis des sels peu stables, solubles dans l'eau, insolubles en présence d'un grand excès d'alcali.

Analyse du phtalate acide de cyclohexyle.

	Trouvé.	Calculé pour $CO^2H.C^6H^4.CO^2.C^6H^{11}$.
C pour 100.....	67,45	67,74
H pour 100.....	6,66	6,45

Éther phtalique neutre du cyclohexanol :

$$C^6H^{11}-CO^2-C^6H^4-CO^2-C^6H^{11}.$$

— Cet éther a été obtenu comme l'éther succinique neutre en faisant agir 1^{mol} de chlorure de phtalyle sur $2^{mol},5$ de cyclohexanol soit un petit excès en présence de 2^{mol} de pyridine.

La purification est conduite comme celle du dérivé succinique correspondant.

Analyse du phtalate neutre de cyclohexyle.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{11}.CO^2.C^6H^4.CO^2.C^6H^{11}$.
C pour 100.....	72,84	72,72
H pour 100.....	7,95	7,87

Le phtalate neutre de cyclohexyle cristallise de l'alcool en gros cristaux prismatiques, incolores, inodores. Il fond à 66°. Il est insoluble dans l'eau et les lessives alcalines, assez soluble dans l'alcool.

b. — **Action de l'eau.**

L'action de l'eau sur l'éther oxyde hydroaromatique fournit le glycol correspondant ou cis orthocyclohexanediol

$$\text{(cycle: CH—O, } H^2C\text{, CH, } H^2C\text{, } CH^2\text{, } CH^2\text{)} + H^2O = \text{(cycle: CHOH, } H^2C\text{, CHOH, } H^2C\text{, } CH^2\text{, } CH^2\text{)}.$$

Lorsqu'on met en contact à froid l'éther oxyde et l'eau, l'hydratation se fait très lentement; il m'a fallu plusieurs semaines pour obtenir une réaction complète entre 1^g d'éther oxyde interne et un petit excès d'eau, environ 0,30.

Vers 80° l'hydratation commence à s'opérer avec rapidité. A 110°-115° elle est très rapide; elle fournit immédiatement le corps pur. La facilité avec laquelle elle s'effectue justifie la formule donnée plus haut à l'éther hydroaromatique. Elle est en effet caractéristique d'un ortho dérivé.

Cis orthocyclohexanediol. — Pour préparer le cis cyclohexanediol-1.2 divers procédés peuvent être suivis selon que l'on emploie l'iodhydrine ou l'éther oxyde hydroaromatique.

Dans ce dernier cas, il suffit de chauffer cet éther avec un excès d'eau en tubes scellés aux environs de 115° pendant 2 heures, de concentrer ensuite la liqueur par distillation et d'achever la dessiccation sous une cloche en présence d'acide sulfurique.

Mais il n'est pas nécessaire d'isoler en nature l'oxyde interne. Le glycol peut être préparé directement à partir de l'iodhydrine; différents procédés ont été mis en œuvre. Ils ont donné des rendements très différents.

1° Le contact prolongé de l'iodhydrine avec une solution aqueuse bouillante de carbonate de potassium dans

un ballon relié à un réfrigérant à reflux a donné seulement 6 à 7 pour 100 de la théorie. La majeure partie du dérivé est transformée en oxyde interne qui s'échappe très rapidement dans l'atmosphère avant d'être hydraté.

2° L'action à froid de l'oxyde d'argent sur une solution hydroalcoolique d'iodhydrine fournit 10 pour 100 de la théorie, la plus grande partie reste en solution à l'état d'éther oxyde du diol.

3° L'ébullition prolongée d'une solution alcoolique d'iodhydrine et d'acétate de potassium, suivie du traitement à la potasse de la matière, fournit 43 pour 100 de la théorie.

4° Le rendement de l'action de la potasse en solution aqueuse et chaude sur l'iodhydrine atteint 75 pour 100 de la théorie. C'est dès lors par ce procédé qu'il convient de préparer le cis glycol en partant de l'iodhydrine. Voici comment je l'ai mise en pratique :

On introduit dans des tubes 6^g de mono-iodhydrine et 10^{cm^3} d'une solution aqueuse renfermant $1^g,50$ de potasse. Les tubes sont scellés et chauffés 20 minutes à 75°-80°, puis 2 heures à 115°-120°.

Pour faciliter l'extraction du glycol, le liquide résultant est additionné d'une petite quantité de carbonate de potassium; on l'épuise ensuite à plusieurs reprises à l'éther alcoolique.

Le glycol cristallise par évaporation du solvant.

Dans la première phase de la réaction effectuée à 75°-80°, l'iodhydrine est transformée en son éther oxyde interne; une petite partie de cet éther est cependant déjà hydratée à cette température. Le dérivé organique qui occupait la partie inférieure du tube vient surnager la solution saline.

Dans la deuxième phase, il y a hydratation de l'oxyde hydroaromatique.

Le glycol provenant de la saponification de l'iodhy-

drine, souillé de petites quantités de matières colorantes, est purifié par ébullition de sa solution alcoolique en présence d'un peu de charbon animal.

Pour obtenir le cis cyclohexanediol 1-2 en belles tables, on le laisse cristalliser par évaporation lente de sa solution dans l'alcool, additionnée de son volume de benzène.

J'ai cherché si, au cours de la saponification de l'iodhydrine ou de l'hydratation de l'éther oxyde, il ne se formerait pas de corps analogues à ceux obtenus par Wurtz ([1]), résultant de l'union avec fixation d'eau de deux ou plusieurs molécules, si par exemple on n'obtiendrait pas un composé $OH - C^6H^{10} - O - C^6H^{10} - OH$. Dans ce but, j'ai fait varier les proportions relatives d'eau et d'éther du glycol en présence. Le résultat a toujours été négatif. Je n'ai obtenu que du cyclohexanediol avec de très petites quantités de pimélone, suivant une réaction de transposition des oxydes d'éthylène bien connue.

Analyse du cis orthocyclohexanediol.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$OH.C^6H^{10}.OH$.
C pour 100.......	61,66	61,69	62,06
H pour 100.......	10,49	10,49	10,34

Le cis cyclohexanediol 1-2 est un corps incolore, inodore, de saveur légèrement sucrée, puis amère, donnant de beaux cristaux orthorhombiques en tables.

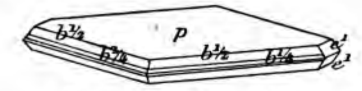
Voici les déterminations de ces cristaux, que je dois à l'obligeance de M. Wyrouboff :

Faces observées : $p(001)$; $e^1(011)$; $b^{\frac{1}{2}}(111)$; $b^{\frac{1}{4}}(221)$.

Clivage parfait suivant la base : 0,94235 : 1 : 1,1370.

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXIX, p. 330.

Angles.	Calculés.	Mesurés.
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ ($1\bar{1}1$-111)	108°. 4′	108°.10′
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ ($\bar{1}11$-111)	102.54	»
$b^{\frac{1}{2}}e^{1}$ (111-011)	141.27	141.30
$b^{\frac{1}{2}}p$ (111-001)	»	*121. 6
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{4}}$ (111-221)	165.41	165.40
$b^{\frac{1}{4}}p$ (221-001)	106.47	»
$b^{\frac{1}{4}}b^{\frac{1}{4}}$ ($2\bar{2}1$-221)	97.54	»
$b^{\frac{1}{4}}b^{\frac{1}{4}}$ ($\bar{2}21$-221)	91.20	»
$e^{1}p$ (011-001)	»	*131.20



Cis orthocyclohexanediol.

Plan des axes optiques parallèle à g^1 (010). Bissectrice aiguë positive, perpendiculaire à p (001). Biréfringence peu forte. Dispersion faible avec $\rho > \nu$: $2\varepsilon = 53°10'$.

Le cis cyclohexanediol 1-2 fond à 104° et bout à 236° sous 760^{mm} en brunissant très légèrement. Il commence à se volatiliser dès son point de fusion. Il est très soluble à froid dans l'eau, l'alcool, l'acétone; assez soluble dans l'éther, soluble à chaud dans le benzène qui l'abandonne à peu près totalement par refroidissement.

Il ne réduit pas à froid le permanganate de potassium ni la liqueur de Fehling à l'ébullition.

Il ne donne pas de réaction colorée avec le perchlorure de fer.

Éther diacétique $CH^3CO^2 - C^6H^{10} - CO^2 - CH^3$. — Traité par l'anhydride acétique à chaud le cis orthocyclohexanediol fournit un éther diacétique. Après purification celui-ci constitue un liquide incolore peu odorant, bouillant à 253° sous pression normale.

Analyse du diacétate du cis cyclohexanediol.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}O^{4}$.
C pour 100..........	59,81	60
H pour 100..........	8,22	8

Éther dibenzoïque $C^{6}H^{5}CO^{2}—C^{6}H^{10}—CO^{2}—C^{6}H^{5}$. — Le chlorure de benzoyle réagit à chaud sur le cis glycol en donnant un dibenzoate. Celui-ci est purifié par traitement à la soude diluée, puis, après essorage, recristallisé dans l'alcool.

C'est un composé incolore, inodore, cristallisant en prismes très déliés. Il est insoluble dans l'eau, médiocrement soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther. Il fond à 93°,5.

Analyse de l'éther dibenzoïque.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{6}H^{5}.CO^{2})^{2}C^{6}H^{10}$.
C pour 100.......	74,12	74,07
H pour 100.......	6,26	6,17

c. **Action du bisulfite de sodium.**

Lorsqu'on met en contact à froid une solution de sulfite acide de sodium et l'oxyde du cyclohexanediol 1-2 et qu'on agite vivement, le mélange ne tarde pas à se garnir de petites écailles brillantes dont la quantité s'accroît avec le temps; il s'est formé ainsi, suivant une réaction analogue à celle obtenue avec l'oxyde d'éthylène du glycol ordinaire, un cis orthocyclohexanolsulfonate de sodium :

```
        CH—O                          CH — OH
       /    /                        /      \
  H²C       CH                 H²C          CH SO³Na
  |         |   + SO³NaH =     |            |
  H²C       CH²                H²C          CH²
       \    /                        \      /
        CH²                           CH²
```

Comme il n'y a pas de dégagement de chaleur sensible, la réaction est lente et reste incomplète après plusieurs jours. Elle est très rapide à chaud.

Cis orthocyclohexanolsulfonate de sodium

$$OH - C^6H^{10} - SO^3Na.$$

— Pour préparer ce sulfonate, on place dans les tubes 5g d'éther oxyde interne hydroaromatique et une solution aqueuse de sulfite acide de sodium renfermant environ 7g de sel acide, bien exempte d'anhydride sulfureux. Les tubes, scellés à la lampe, sont chauffés à 110°-115° pendant 2 heures. Par refroidissement, leur contenu se garnit d'un abondant dépôt cristallin de sulfonate peu soluble. On essore le sel et on le fait recristalliser dans l'eau.

Dans la préparation, il est indispensable que la solution de sulfite acide de sodium soit bien exempte d'anhydride sulfureux libre; si elle en est chargée, le rendement en sulfonate est très faible. Il se forme surtout du cis cyclohexanediol, maintenu huileux par des traces de produits secondaires. L'acide sulfureux agit probablement comme hydratant et empêche l'action du sulfite acide. La solution de gaz sulfureux est d'ailleurs sans action, à 110°-115°, sur le sulfonate formé. Je l'ai vérifié en chauffant à cette température une solution d'oxysulfonate de sodium saturée d'anhydride sulfureux.

Le cis orthocyclohexanolsulfonate de sodium

$$OH - C^6H^{10} - SO^3Na + H^2O$$

se présente sous forme de paillettes brillantes, incolores, inodores, peu solubles dans l'eau, à peu près insolubles dans l'alcool. Il cristallise avec 1mol d'eau, qu'il perd à 100° :

Analyse du cyclohexanolsulfonate de sodium.

	Trouvé.	Calculé pour $OH.C^6H^{10}.SO^3Na+H^2O$.
H^2O pour 100....	8,06	8,18
		sel anhydre
Na »	11,22	11,38
S »	15,72	15,84

La solution de cyclohexanolsulfonate de sodium ne précipite pas les solutions aqueuses saturées de sels métalliques, notamment le nitrate de calcium, le chlorure de manganèse, l'azotate de plomb, le bichlorure de mercure, le sulfate de cuivre.

J'ai essayé d'isoler l'acide sulfonique du sel de sodium. Pour cela, j'ai traité le sel par l'acide sulfurique au demi employé en excès et j'ai précipité la liqueur résultante par un grand volume d'alcool. Le sulfate de sodium a été ainsi séparé. Après évaporation spontanée de l'alcool, la liqueur acide résiduelle renfermant l'acide sulfonique et un peu d'acide sulfurique a été traitée par le carbonate de plomb en excès pour éliminer l'acide sulfurique. Le magma a été repris à l'eau et la liqueur résultante filtrée. Dans la solution d'oxysulfonate de plomb ainsi obtenue, j'ai fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Tout le plomb est précipité. J'ai obtenu une solution acide ne précipitant pas par les sels de plomb ou de baryum, formée vraisemblablement par l'acide cyclohexanolsulfonique en solution aqueuse étendue $OH — C^6H^{10} — SO^3H$.

Je n'ai pu isoler l'acide de sa solution. Celle-ci, concentrée au bain-marie, abandonne bientôt un dépôt charbonneux provenant de la décomposition profonde de l'acide organique. Dans le vide sulfurique, la liqueur se charge rapidement d'acide sulfurique par destruction de l'acide oxysulfonique. La liqueur étendue précipite alors abondamment par les sels de baryum et de plomb. Je n'ai

donc pu obtenir à l'état isolé l'acide cyclohexanolsulfonique. Je n'ai réussi à le préparer qu'en solution aqueuse étendue.

d. — Action de l'ammoniac.

Lorsqu'on chauffe en vase clos l'oxyde d'éthylène du cis cyclohexanediol avec un grand excès d'ammoniac en solution aqueuse ou alcoolique, il se forme en quantité sensiblement théorique un cis aminocyclohexanol

$$OH - C^6H^{10} - NH^2$$

suivant la réaction

```
       CH—O                      CH OH
H²C ⟨ ⟩ CH                H²C ⟨ ⟩ CH.NH²
C       CH²   + NH³ =     H²C      CH²   .
       CH²                       CH²
```

En diminuant la proportion de solution ammoniacale, on obtient en outre deux dioxycyclohexylamines isomères $OH - C^6H^{10} - NH - C^6H^{10} - OH$, l'amine primaire formée d'abord réagissant sur l'oxyde d'éthylène en excès

```
     CH—O            OH—CH               CHOH                    CHOH
H²C ⟨ ⟩ CH     NH²—HC ⟨ ⟩ CH²     H²C ⟨ ⟩ CH—NH—HC ⟨ ⟩ CH²
H²C     CH²  +     H²C     CH²  =  H²C     CH²       H²C     CH² .
     CH²                CH²             CH²                H²C
```

Il semblerait qu'en poursuivant la réaction on doive obtenir, par combinaison de chacune des deux amines secondaires précédentes à l'oxyde hydrobenzénique, des amines tertiaires $(OH - C^6H^{10})^3 \equiv N$. La réaction essayée à des températures variant de 100° à 220°, avec des périodes de chauffe de 2 à 12 heures, n'a fourni que des résultats négatifs.

A froid, les réactions précédentes sont lentes et durent plusieurs semaines.

L'ammoniac en solution alcoolique transforme très lentement, à la température ordinaire, la cis mono-iodhydrine en orthoaminocyclohexanol, et, pour une petite quantité, en dioxycyclohexylamines.

Cis aminocyclohexanol 1-2 : $OH - C^6H^{10} - NH^2$. — Pour préparer l'orthoaminocyclohexanol, on enferme 5^{cm^3} d'oxyde hydroaromatique $C^6H^{10} = O$ et 25^{cm^3} d'une solution aqueuse d'ammoniac de densité 0,920 dans un tube que l'on chauffe à 110°-115° pendant 2 heures.

Les contenus réunis de plusieurs tubes semblables sont fractionnés par distillation. L'amine primaire distille entre 215° et 230°, en un liquide huileux qui se prend bientôt en une masse cristalline. Il reste dans le ballon une petite quantité d'amines secondaires. L'amine primaire est purifiée par distillation dans un courant d'hydrogène et mise à dessécher sous une cloche en présence de potasse.

L'orthoaminocyclohexanol ainsi obtenu est une masse cristalline incolore, à odeur faible de pipéridine, inaltérable à la lumière, soluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques. Il fond à 66°, bout à 219° à la pression normale sans altération, est très hygroscopique et fixe avec avidité le gaz carbonique de l'air.

Il résiste à l'action de l'acide chromique en solution acétique à froid ou au bain-marie.

L'analyse donne les résultats suivants :

Analyse de l'aminocyclohexanol.

	Trouvé.	Calculé pour $OH.C^6H^{10}.NH^2$.
C pour 100........	62,29	62,60
H »	11,21	11,30
N »	12,23	12,17

Le cis aminocyclohexanol 1-2 donne, avec les acides, des sels bien cristallisés.

Le chlorhydrate de cis aminocyclohexanol 1-2

$$OH - C^6H^{10} - NH^2.HCl$$

cristallise de l'alcool en aiguilles incolores, anhydres, fusibles à 175°, solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Dosage du chlore dans le chlorhydrate d'aminocyclohexanol.

	Trouvé.	Calculé pour $OH.C^6H^{10}.NH^2.HCl$.
Cl pour 100......	23,18	23,43

L'azotate cristallise en petits prismes incolores, fusibles à 144°, très solubles dans l'eau ou l'alcool.

DIOXYCYCLOHEXYLAMINES

$$OH - C^6H^{10} - NH - C^6H^{10} - OH.$$

— Ces amines alcools prennent naissance quand on chauffe, en tubes scellés, une solution aqueuse ou alcoolique de l'orthoaminocyclohexanol avec l'oxyde d'éthylène hydroaromatique; mais le procédé de préparation le plus avantageux consiste à chauffer pendant 2 heures, en tubes scellés, à 110°-115°, un mélange de 5^{cm^3} d'éther oxyde de l'orthocyclohexanediol et de 10^{cm^3} d'une solution alcoolique d'ammoniac saturée à la température ordinaire. Après refroidissement, les tubes sont garnis d'une abondante cristallisation d'écailles brillantes, baignées dans le solvant. Les cristaux constituent la première des deux amines secondaires ou cis_1 dioxycyclohexylamine, la deuxième amine ou cis_2 dioxycyclohexylamine se trouve dans l'eau mère alcoolique.

CIS_1 DIOXYCYCLOHEXYLAMINE. — Pour purifier cette amine, obtenue comme il vient d'être dit, les cristaux déposés dans la réaction sont essorés, lavés avec un peu d'alcool et recristallisés dans l'alcool ou dans l'acétone bouillants.

La cis_1 dioxycyclohexylamine se présente sous forme de paillettes brillantes, incolores, inodores, fusibles à 153°, très peu solubles dans l'eau, légèrement plus solubles dans l'alcool, insolubles dans le benzène.

Analyse de la cis_1 dioxycyclohexylamine.

	Trouvé.	Calculé pour $(OH.C^6H^{10})^2:NH$.
C pour 100.......	67,67	67,60
H »	11,05	10,79
N »	6,33	6,57

Cette amine donne avec les acides des sels définis.

Le chlorhydrate $(OH - C^6H^{10})^2 = NH, HCl$ cristallise en petites aiguilles anhydres et incolores, solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool. Il fond à 264° en se décomposant brusquement.

Dosage du chlore dans le chlorhydrate de dioxycyclohexylamine.

	Trouvé.	Calculé. pour $(OH.C^6H^{10})^2:NH,HCl$.
Cl pour 100....	13,97	14,22

La nitrosamine $(OH = C^6H^{10})^2 = N - NO$, obtenue par action de l'azotite de sodium sur le chlorhydrate, cristallise en gros prismes blanc jaunâtre, fusibles à 148°; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Dosage de l'azote dans la nitrosamine.

	Trouvé.	Calculé pour $(OH.C^6H^{10})^2:N.NO$.
N pour 100.....	11,51	11,57

Cis_2 DIOXYCYCLOHEXYLAMINE. — Cette amine est retirée des eaux mères alcooliques après séparation de l'amine isomère. Pour l'isoler, on évapore la solution

alcoolique, et l'on reprend le résidu par le benzène bouillant qui la dissout et l'abandonne par le refroidissement.

La cis_2 dioxycyclohexylamine cristallise en aiguilles incolores, se colorant légèrement à l'air et à la lumière. Elle est sans odeur. Elle fond à 114°. Elle est plus soluble dans l'eau que son isomère, très soluble dans l'alcool, soluble dans le benzène bouillant.

Analyse de la cis_2 dioxycyclohexylamine.

	Trouvé.	Calculé pour $(OH.C^6H^{10})^2:NH$.
C pour 100........	67,33	67,60
H pour 100.......	10,88	10,79
N pour 100........	6,74	6,57

La cis_2 dioxycyclohexylamine forme des sels avec les acides. Le chlorhydrate, cristallin et incolore, fond à 192°, puis se solidifie pour fondre ensuite en se décomposant brusquement à 264°, ce qui indique sa transformation en son isomère. Il est très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool; cette dernière propriété permet une séparation facile des deux isomères, le chlorhydrate de la cis_1 amine étant, ainsi que je l'ai indiqué, très peu soluble dans le même liquide.

Dosage du chlore dans le chlorhydrate de cis_2 dioxycyclohexylamine.

	Trouvé.	Calculé pour $(OH.C^6H^{10})^2:NH, H_1Cl$.
Cl pour 100.....	13,92	14,22

La nitrosamine, $(OH - C^6H^{10})^2 = N - NO$, isomère de celle décrite précédemment et préparée par le même procédé, cristallise en petits prismes jaunâtres, fusibles à 171°. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool ou le benzène.

Dosage de l'azote dans la nitrosamine.

	Trouvé.	Calculé pour $(OH.C^6H^{10})^2:N.NO$.
N pour 100.......	11,86	11,57

L'isomérie de ces deux alcools amines secondaires est vraisemblablement d'ordre stéréochimique.

e. — **Action des amines.**

Comme complément à l'étude de l'action de l'ammoniac sur l'éther oxyde interne du cis orthocyclohexanediol, j'ai étudié l'action des amines des séries grasse et aromatique.

Action de l'éthylamine. — En opérant comme je l'ai indiqué précédemment, c'est-à-dire en chauffant en vase clos à 110° pendant 2 heures, une solution alcoolique concentrée d'éthylamine et d'oxyde de cyclohexanediol 1-2, il se forme une amine secondaire suivant la réaction

$$C^6H^{10}=O + C^2H^5-NH^2 = OH-C^6H^{10}-NH-C^2H^5.$$

Pour cette réaction, les proportions à mettre en œuvre sont un peu différentes de celles indiquées par l'équation; comme dans le cas de l'ammoniac, il est utile d'introduire dans le mélange un excès d'éthylamine, soit $1^{mol},5$ pour 1^{mol} de l'éther oxyde. Le rendement en amine secondaire est alors à peu près quantitatif. Si l'on diminue la proportion d'éthylamine, on obtient, en outre, une amine tertiaire formée dans une deuxième réaction

$$OH-C^6H^{10}-NH-C^2H^5 + C^6H^{10}=O$$
$$= (OH-C^6H^{10})^2=N-C^2H^5.$$

Éthyloxycyclohexylamine $OH-C^6H^{10}-NH-C^2H^5$. — Pour préparer cette amine, on chauffe en tubes scel-

lés à 115°, pendant 2 heures, un mélange de 30^g d'oxyde interne du cis-1-2-cyclohexanediol avec 20^g d'éthylamine, le tout en solution dans 60^{cm^3} d'alcool ordinaire. Le liquide est ensuite fractionné par distillation. L'amine secondaire passe entre 220° et 223°. Elle constitue un liquide huileux qui cristallise bientôt en une masse de fines aiguilles.

L'éthyloxycyclohexylamine cristallise en petites aiguilles incolores à odeur forte. Elle absorbe l'humidité atmosphérique et se colore légèrement à la lumière. Elle fond à 44°-45° et bout sans décomposition à 222° sous la pression normale.

Dosage de l'azote dans l'éthyloxycyclohexylamine.

	Trouvé.	Calculé pour $OH.C^6H^{10}.NH.C^2H^5$.
N pour 100.......	10,12	9,72

L'éthyloxycyclohexylamine forme des sels définis avec les acides.

Le chlorhydrate cristallise en belles tables incolores très déliquescentes, fusibles à 155°.

Analyse du chlorhydrate.

	Trouvé.	Calculé pour $OH.C^6H^{10}.NH.C^2H^5, HCl$.
Cl pour 100..............	19,55	19,77

Éthyldioxycyclohexylamine

$$(OH - C^6H^{10})^2 = N - C^2H^5.$$

— Pour préparer cette amine, on chauffe en tubes scellés un mélange de 2^{mol} d'oxyde hydroaromatique et 1^{mol} d'éthylamine. Le rendement est quantitatif. La réaction est plus lente que précédemment. Il faut chauffer environ 8 heures à 130°.

$4^g,50$ d'éthylamine et 20^g d'oxyde d'éthylène sont dissous dans 30^{cm^3} d'alcool. Le mélange introduit dans des tubes scellés est chauffé 8 heures à 130°.

L'amine tertiaire est séparée par distillation fractionnée, puis purifiée par recristallisation dans l'éther acétique chaud. L'éthyldioxycyclohexylamine cristallise en petites paillettes incolores, inodores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther acétique.

Elle fond à 114° et bout à 352° à la pression ordinaire.

Dosage de l'azote dans l'éthyldioxycyclohexylamine,

	Trouvé.	Calculé pour $(OH.C^6H^{10})^2 : N.C^2H^5$.
N pour 100......	5,91	5,81

Elle donne, avec l'acide chlorhydrique, un chlorhydrate en petits cristaux incolores, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, fusibles à 162°-163°.

Analyse du chlorhydrate.

	Trouvé.	Calculé pour $(OH.C^6H^{10})^2 : N.C^2H^5, HCl$.
Cl pour 100....	12,62	12,79

J'ai essayé de poursuivre la réaction de façon à obtenir un hydrate d'ammonium quaternaire, ainsi que cela avait été fait avec l'oxyde d'éthylène, mais sans succès.

Action de la diéthylamine. — En remplaçant dans les réactions précédentes la monoéthylamine par la diéthylamine, les autres conditions restant identiques, on obtient une amine tertiaire

$$C^6H^{10} = O + (C^2H^5)^2 = NH = (C^2H^5)^2 = N - C^6H^{10} - OH.$$

Pour effectuer cette réaction, on chauffe molécules égales des deux corps en solution alcoolique pendant 12 heures à 125°-130°. La réaction s'effectue, en effet,

avec lenteur. Celle-ci achevée, l'amine est isolée et purifiée par distillation, en recueillant la portion qui passe à 229°-230°, sous pression normale.

Diéthyloxycyclohexylamine

$$(C^2H^5)^2 = N - C^6H^{10} - OH.$$

— La diéthyloxycyclohexylamine ainsi préparée est un liquide huileux, très mobile, doué d'une odeur faible, incolore lorsqu'il est fraîchement préparé, jaunissant ensuite légèrement.

Cette amine bout à 230° sous la pression normale.

Dosage de l'azote dans la diéthyloxycyclohexylamine.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^2H^5)^2 : N.C^6H^{10}.OH$.
N pour 100......	8,15	8,18

Traitée par l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, elle fournit un chlorhydrate cristallisé en aiguilles incolores, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

Il fond à 168°.

Dosage du chlore dans le chlorhydrate.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^2H^5)^2 : N.C^6H^{10}.OH, HCl$.
Cl pour 100.....	16,94	17,10

En faisant agir en présence d'eau cette amine tertiaire sur l'éther oxyde hydroaromatique à haute température, je n'ai pas obtenu d'hydrate d'ammonium. Wurtz, au contraire, en faisant agir l'oxyde d'éthylène, la triméthylamine et l'eau, avait obtenu ainsi la choline.

Action de la triméthylamine. — J'ai pensé que cette absence de réaction pouvait tenir au groupement hydro-

aromatique déjà existant dans la molécule d'amine. J'ai fait agir la triméthylamine en solution aqueuse sur l'éther oxyde interne du cyclohexanediol 1-2 pendant plusieurs heures, espérant ainsi obtenir un hydrate d'ammonium suivant la réaction

$$(CH^3)^3 \equiv N + C^6H^{10} = O + H^2O = (CH^3)^3 \equiv \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}} - C^6H^{10} - OH.$$

Il ne s'est formé que du cis orthocyclohexanediol.

Action de la phénylamine. — L'aniline réagit sur l'oxyde d'éthylène hydrobenzénique pour donner naissance à une amine secondaire

$$C^6H^5 - NH^2 + C^6H^{10} = O = C^6H^5 - NH - C^6H^{10} - OH.$$

Quelles que soient les proportions des deux corps en présence, la température de la réaction et le temps de chauffe, on obtient seulement l'amine secondaire; l'action ne va pas jusqu'à la formation du composé

$$(OH - C^6H^{10})^2 = N - C^6H^5.$$

Phényloxycyclohexylamine

$$C^6H^5 - NH - C^6H^{10}OH.$$

— Pour préparer la phényloxycyclohexylamine on chauffe pendant quelques heures molécules égales d'aniline et d'éther oxyde interne en solution alcoolique à 120°-130°. Le composé obtenu, difficilement cristallisable, est purifié par distillation sous pression réduite.

La phényloxycyclohexylamine ainsi préparée se présente en masses cristallines peu colorées, inodores. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène.

Elle fond à 58°, bout vers 210° sous 46mm et à 327° sous la pression ordinaire, en se colorant légèrement. Lors-

qu'elle est fondue ou abandonnée de solutions qui la renferment, elle reste en surfusion.

Dosage de l'azote dans la phényloxycyclohexylamine.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5.NH.C^6H^{10}.OH$.
N pour 100..	7,65	7,33

Elle donne avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate difficilement cristallisable. Ce sel est incolore, soluble dans l'eau, l'alcool et fond à 150°-151°.

Action de la diphénylamine. — Cette amine secondaire paraît sans action sur l'éther oxyde du cis cyclohexanediol 1-2. La réaction tentée comme précédemment, puis à des températures supérieures (160°-180°) avec des périodes de chauffe de 10 à 15 heures, n'a donné que des résultats négatifs. Cette absence d'action de la diphénylamine sur l'oxyde hydrobenzénique est à rapprocher de l'insuccès dans la tentative de préparation des amines tertiaires au moyen des deux dioxycyclohexylamines isomères.

Action de la méthylphénylamine. — L'action de cette base sur l'oxyde interne aromatique est très lente. En chauffant, en tubes scellés, à 130° pendant 15 heures, quantités moléculaires des deux corps en solution alcoolique, le tiers du mélange était entré en réaction suivant l'équation

$$C^6H^{10}=O + CH^3-NH-C^6H^5 = CH^3-\underset{\substack{|\\ C^6H^5}}{N}-C^6H^{10}-OH.$$

Après 60 heures de chauffe, la réaction est sensiblement achevée.

On isole l'amine tertiaire par distillation fractionnée sous pression réduite.

Méthylphényloxycyclohexylamine

$$OH - C^6H^{10} - N\begin{cases} C^6H^5 \\ CH^3 \end{cases}.$$

— La méthylphényloxycyclohexylamine est un liquide huileux peu odorant, sensiblement incolore, bouillant à 192° sous 28^{mm}-30^{mm}, à 202° sous 40^{mm} et à 329° sous 767^{mm}.

Dosage de l'azote dans la méthylphényloxycyclohexylamine.

	Trouvé.	Calculé pour OH.C^{6}H^{10}.N : C^{6}H^5(CH^3).
N pour 100..	6,93	6,82

Traitée par l'acide chlorhydrique en solution aqueuse ou alcoolique, cette amine fournit, après évaporation du solvant, une combinaison gommeuse que je n'ai pu faire cristalliser.

De l'action de l'ammoniac et des amines sur l'oxyde d'éthylène du cis orthocyclohexanediol, il ressort plusieurs conséquences :

1° Il ne m'a pas été possible de préparer d'hydrates d'ammonium quaternaires.

2° Je ne suis arrivé à la fonction amine tertiaire que dans quelques cas très nets : avec les amines grasses, éthylamine, diéthylamine; avec une amine mixte, la méthylphénylamine. Les amines secondaires qui ne rentrent pas dans ce cas n'ont pu réagir sur l'oxyde d'éthylène, et il est à remarquer que ces amines étaient formées, soit par deux groupes hydroaromatiques, comme dans le cas des dioxycyclohexylamines isomères, soit par un groupe aromatique et un groupe hydroaromatique, ce qui est le cas de la phényloxycyclohexylamine, soit enfin par deux groupes aromatiques, comme avec la diphénylamine.

Il y a donc ici un parallélisme assez étroit entre la série

hydroaromatique et la série aromatique. Toutes deux fournissent avec difficulté des amines tertiaires et, dans les réactions décrites, les groupements des deux séries se comportent de même façon.

D'ailleurs, récemment, MM. Sabatier et Senderens, en hydrogénant l'aniline, ont obtenu, à côté de l'hexahydroaniline, par une réaction secondaire, la dicyclohexylamine [1]

$$2(C^6H^{11}-NH^2) = C^6H^{11}-NH-C^6H^{11}+NH^3.$$

Mais cette réaction ne s'est pas poursuivie jusqu'à la formation de la tricyclohexylamine par continuation de la même action catalytique

$$C^6H^{11}-NH-C^6H^{11}+C^6H^{11}-NH^2 = (C^6H^{11})^3 \equiv N+NH^3.$$

D'autres propriétés, communes aux deux noyaux, seront d'ailleurs étudiées. J'y reviendrai en temps utile.

f. Action des acides organiques.

L'oxyde d'éthylène hydrobenzénique, chauffé avec les acides organiques en vases clos, donne naissance aux éthers correspondants du cyclohexanediol 1-2. Mais ici, par suite d'une action secondaire, il se forme en outre des éthers sels éthers oxydes résultant de l'union de deux molécules hydroaromatiques par les fonctions alcooliques. Cette réaction générale a été signalée en premier lieu par Wurtz dans le cas de l'éthérification de l'oxyde d'éthylène du glycol éthylénique [2].

Nous aurons avec l'acide acétique, par exemple, comme action principale

$$C^6H^{10}=O+2CH^3-CO^2-H$$
$$=CH^3-CO^2-C^6H^{10}-CO^2-CH^3,$$

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 437.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXIX, p. 334.

et comme action secondaire

$$2C^6H^{10}=O+2CH^3-CO^2-H$$
$$=CH^3-CO^2-C^6H^{10}-O-C^6H^{10}-CO^2-CH^3.$$

Cette seconde réaction porte d'ailleurs sur une très petite quantité de matière. Elle paraît se continuer avec trois et plusieurs molécules d'éther oxyde interne.

L'éther acétique obtenu dans la première réaction est identique à celui préparé au moyen du cis cyclohexane diol 1-2 et de l'anhydride acétique; c'est un liquide huileux bouillant à 253°.

Le composé

$$CH^3-CO^2-C^6H^{10}-O-C^6H^{10}-CO^2-CH^3,$$

isolé en très petites quantités, est un sirop épais bouillant à la pression normale à 332°-333°. Les portions supérieures n'ont pu être séparées en composés définis.

L'acide benzoïque réagit de même sur l'éther oxyde hydroaromatique, en donnant un composé sirupeux très épais, duquel j'ai pu tirer seulement une petite quantité du dibenzoate du cis cyclohexanediol 1-2 fusible à 93°,5.

g. **Action de l'acide cyanhydrique.**

J'ai essayé de faire réagir l'acide cyanhydrique anhydre sur l'oxyde interne du cis cyclohexanediol, afin d'obtenir ainsi un nitrile alcool, le nitrile hexahydrosalicylique, ainsi que cela avait été fait par Erlenmeyer avec l'oxyde d'éthylène du glycol éthylénique (¹)

$$C^6H^{10}=O+HCN=OH-C^6H^{10}-CN.$$

A la température ordinaire, à 70°, à 130°, je n'ai pu obtenir aucune réaction d'addition. Sous l'action de la chaleur, l'acide cyanhydrique se modifie en donnant des

(¹) *Lieb. Ann.*, t. CXCI, p. 273.

produits bruns comme à l'ordinaire. L'éther oxyde n'est pas altéré.

J'ai alors essayé, mais sans plus de succès, de faire agir sur l'oxyde interne l'acide cyanhydrique naissant. Pour cela l'éther en solution alcoolique placé dans un appareil à reflux et chauffé au bain-marie était additionné de cyanure de potassium pur, puis d'une solution alcoolique d'acide tartrique. L'acide cyanhydrique s'est dégagé, mais aucune quantité n'a été fixée par l'éther oxyde.

J'ai enfin tenté la réaction en présence de petites quantités d'ammoniac ou de potasse, qui, dans certains cas, notamment dans la condensation des aldéhydes avec l'acide cyanhydrique, donne de bons résultats. Ici encore, l'oxyde n'a pas été modifié.

3. — Action des sels d'argent sur la cis iodhydrine du cyclohexanediol 1-2.

Je pensais, en faisant réagir les sels d'argent sur la cis monoiodhydrine, obtenir des dérivés de substitution. J'ai notamment étudié l'action du nitrite d'argent sur cet éther iodhydrique en vue de l'obtention du dérivé nitré

$$OH - C^6H^{10} - NO^2,$$

celle du cyanure d'argent pour la préparation du nitrile hexahydrosalicylique dont les essais de préparation à partir de l'éther oxyde interne correspondant avaient échoué comme nous venons de le voir.

Nitrite d'argent. — J'ai ajouté le nitrite d'argent à la solution alcoolique d'iodhydrine, les deux composés étant pris en quantité calculée. Après un contact de 48 heures, j'ai séparé l'iodure d'argent formé et j'ai distillé la liqueur alcoolique. Par fractionnement, j'ai obtenu du cis cyclohexanediol 1-2 avec un rendement de 43 pour 100, un peu d'éther oxyde de ce glycol et une petite quantité de matière gommeuse non azotée. L'acide nitreux mis en

liberté avait été réduit par l'alcool ordinaire. La solution n'était d'ailleurs pas acide. Je n'ai isolé aucune trace de dérivé nitré.

Cyanure d'argent. — La mono-iodhydrine en solution éthérée ou alcoolique fut mise en contact avec la quantité calculée de cyanure d'argent; après 48 heures tout l'iode était à l'état d'iodure d'argent. L'acide cyanhydrique du cyanure se trouvait en totalité dans la liqueur à l'état libre. Il n'y avait pas trace de nitrile formé, mais seulement l'éther oxyde du cis cyclohexanediol avec une très petite quantité de cet alcool.

4. — Éthers oxydes de la cis iodhydrine du cyclohexanediol 1-2.

Ces éthers ont été obtenus, ainsi que je l'ai exposé au début de ce travail, par l'action de l'iode et de l'oxyde de mercure sur le cyclohexène en présence des alcools correspondants.

Ce sont des éthers de la cis iodhydrine ainsi que je vais le montrer.

J'étudierai l'action de l'oxyde d'argent et de la potasse sur ces corps.

a. — Action de l'oxyde d'argent sur les éthers oxydes de l'iodhydrine du cis cyclohexanediol 1-2.

Les éthers oxydes de la mono-iodhydrine, traités par l'oxyde d'argent à froid, fournissent avec un rendement de 65 à 70 pour 100 les éthers monoxydes correspondants du cyclohexanediol.

Éther oxyde monométhylique du cis cyclohexanediol 1-2, $OH—C^6H^{10}—OCH^3$. — Pour préparer cet éther une solution de 30^g d'iodhydrine méthylique dans 100$^{cm^3}$ d'alcool est additionnée de l'oxyde d'argent provenant de la précipitation de 25^g d'azotate d'argent par la potasse pure. Le mélange, fréquemment agité, est maintenu

pendant 48 heures à la température ordinaire, puis ensuite tiédi pendant quelque temps. On sépare l'iodure d'argent formé, par essorage, on le lave à l'éther et les liqueurs réunies sont soumises à la distillation fractionnée.

L'éther oxyde monométhylique du cis orthocyclohexanediol constitue un liquide incolore, d'odeur et de saveur aromatiques, légèrement soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 184°-185° sous 762^{mm} sans altération. Il a une densité de 0,9657 à 11°,5.

Analyse de l'éther méthylique du cis cyclohexanediol 1-2.

	Trouvé.	Calculé pour $OH.C^6H^{10}.OCH^3$.
C pour 100....	64,49	64,61
H »	10,83	10,77

Éther oxyde monoéthylique du cis cyclohexanediol 1-2, $OH - C^6H^{10} - OC^2H^5$. — Cet éther se prépare de la même façon que l'éther méthylique.

C'est un liquide huileux, incolore, d'odeur et de saveur de menthe, assez soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Il bout à 195° sous 762^{mm} sans décomposition. Sa densité est de 0,9467 à 11°,2.

Analyse de l'éther éthylique du cis cyclohexanediol 1-2.

	Trouvé.	Calculé pour $OH.C^6H^{10}.OC^2H^5$.
C pour 100....	66,59	66,66
H »	11,21	11,11

Étant donnée l'origine de ces éthers, on doit se demander s'ils sont bien des dérivés du cis orthocyclohexanediol. Leur dédoublement sous l'action de l'acide iodhydrique répond affirmativement à cette question. Chauffés en vase clos à 65°-70° pendant 1 heure avec leur volume d'une

solution d'acide iodhydrique de densité 2, ils fournissent un liquide qui, neutralisé par le carbonate de potassium en léger excès et décoloré par le sulfate acide de sodium, abandonne de l'iodure de méthyle ou d'éthyle suivant le corps mis en réaction. Ces iodures alcooliques ont été caractérisés par la détermination de leur point d'ébullition ; la liqueur aqueuse est ensuite épuisée à l'éther alcoolique.

On obtient, après évaporation du solvant et recristallisation du résidu dans un mélange d'alcool et de benzène, le cis cyclohexanediol 1-2, fusible à 104°, donnant avec le chlorure de benzoyle un dibenzoate fusible à 93°, 5.

b. — Action de la potasse sur les éthers oxydes de l'iodhydrine du cis cyclohexanediol 1-2.

La potasse en solution aqueuse ou alcoolique est sans action à froid sur les éthers oxydes de la monoiodhydrine du cis glycol. Il en est de même avec la potasse pulvérisée en suspension dans la solution éthérée des mêmes dérivés.

Éthers oxydes du Δ_2 cyclohexénol. — A chaud la potasse alcoolique agit en enlevant 1^{mol} d'acide iodhydrique au dérivé iodé et donne ainsi naissance à l'éther oxyde d'un cycl o exénol

$$KOH + I - C^6H^{10} - OCH^3 = C^6H^9 - OCH^3 + KI + H^2O.$$

L'iodhydrine méthylique donne ainsi naissance à l'éther méthylique du cyclohexénol, l'iodhydrine éthylique fournit de même l'éther éthylique de cet alcool.

Pour préparer ces éthers, on chauffe à reflux pendant 3 heures 50^g du dérivé iodé et 15^g de potasse en solution dans 150^{cm^3} d'alcool ordinaire. La réaction terminée, on sature l'alcali en excès par un courant de gaz carbonique, on sépare le liquide du dépôt cristallin, on essore et on lave celui-ci avec une petite quantité d'alcool. Les

liquides alcooliques réunis sont soumis à la distillation fractionnée.

Éther méthylique du Δ_2 cyclohexénol, $C^6H^9-OCH^3$. — Cet éther se présente sous l'aspect d'un liquide incolore, très mobile. Il a une odeur forte un peu alliacée mais non désagréable, d'ailleurs très voisine de celle de l'éther méthylique du cyclohexanol. Il est légèrement soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique.

Il ne cristallise pas par refroidissement à $-10°$. Il possède une densité de 0,928 à 0° et bout à 139°,8 sous la pression ordinaire.

Analyse de l'éther méthylique du cyclohexénol.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^9-OCH^3$.
C pour 100....	74,87	75,00
H »	10,76	10,71

Cet éther fonctionne comme un corps non saturé :

Il fixe exactement une molécule de brome pour donner un bibromure liquide.

Pour préparer ce dernier corps, on ajoute par petites portions à une solution de 22g,5 d'éther méthylique du cyclohexénol dans 50cm³ d'acide acétique, refroidie dans un mélange de glace et de sel, une solution également refroidie de 32g de brome dans 40cm³ d'acide acétique. Il est nécessaire de faire les additions de façon que la température ne dépasse jamais sensiblement 0°; à température plus élevée il y aurait formation de dérivés substitués, réaction décelée par un dégagement d'acide bromhydrique. La décoloration est instantanée après chaque addition de l'halogène. La réaction terminée la liqueur acétique est précipitée par l'eau. Le bibromure, très dense, est recueilli et séché sur le sulfate de sodium anhydre.

Ce bromure $Br^2=C^6H^9-OCH^3$ est un liquide épais,

d'odeur particulière, incolore, ne cristallisant pas à — 10°, se résinifiant rapidement, ne distillant pas, même dans le vide, sans décomposition profonde.

Dosage du brome.

	Trouvé.	Calculé pour $Br^2:C^6H^9.OCH^3$.
Br pour 100......	58,91	58,82

De même l'éther oxyde méthylique du cyclohexénol fixe, à la température ordinaire, une molécule d'acide iodhydrique, avec dégagement de chaleur, pour donner un corps huileux isomère de la mono-iodhydrine du cis orthocyclohexanediol méthylique génératrice

$$I-C^6H^{10}-OCH^3;$$

ce dérivé s'altère très rapidement; je n'en ai pas poursuivi l'étude.

L'éther oxyde méthylique du cyclohexénol décolore instantanément la solution aqueuse de permanganate de potassium. Comme les dérivés incomplets tétrahydroaromatiques, notamment comme le cyclohexène ([1]), mais plus rapidement que ce dernier, l'éther méthylique fixe l'oxygène de l'air pour donner des produits gommeux.

Soumis à l'hydrogénation catalytique au moyen du nickel réduit, cet éther fournit facilement l'éther correspondant du cyclohexanol par fixation de H^2 sur le noyau.

Éther éthylique du Δ_2 *cyclohexénol* $C^6H^9-OC^2H^5$. — L'éther oxyde éthylique constitue un liquide mobile, incolore. Son odeur est agréable et voisine de celle de l'éther éthylique du cyclohexanol. Il est légèrement soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther; il ne cristallise pas à — 10°.

Il a une densité de 0,911 à 0° et bout à 154°,5 sous la pression normale.

([1]) MARKOWNIKOFF, *Lieb. Ann.*, t. CCCI, p. 158.

Analyse de l'éther éthylique du cyclohexénol.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^9 - OC^2H^5$.
C pour 100	76,00	76,19
H pour 100	11,12	11,11

Il donne des réactions identiques à celles de l'éther méthylique.

Avec le brome, il forme un bibromure liquide,

$$Br^2 = C^6H^9 - OC^2H^5,$$

ne cristallisant pas à 0°, peu coloré, odorant, s'altérant à l'air avec rapidité, ne distillant pas sans complète décomposition.

L'éther éthylique du cyclohexénol fixe de même à froid 1^{mol} d'acide iodhydrique.

Il décolore instantanément à froid le permanganate de potassium en solution aqueuse.

Hydrogéné par catalyse, au moyen du nickel, il fournit l'oxyde d'éthyle et de cyclohexyle.

Il s'altère superficiellement en donnant des produits d'oxydation gommeux, au contact de l'oxygène de l'air.

Récemment M. Crossley a obtenu, par l'action de la potasse alcoolique sur l'orthodibromocyclohexane, l'éther oxyde éthylique d'un Δ_2 cyclohexénol [1]. Ce composé paraît identique avec celui qui vient d'être décrit.

Il m'a paru intéressant de réunir dans un Tableau les deux principales données physiques : densité, point d'ébullition, des dérivés aromatiques, tétrahydroaromatiques et hexahydroaromatiques.

	D_0.	T.
Anisol	1,001	155°
Éther méthylique du cyclohexénol.	0,928	139,8
Éther méthylique du cyclohexanol.	0,902	135,5
Phénétol	0,982	174
Éther éthylique du cyclohexénol...	0,911	154,5
Éther éthylique du cyclohexanol...	0,891	149,5

[1] *Journ. chem. Soc.*, t. LXXXV, p. 1415-1416.

On voit ainsi que les températures, suivant la règle générale, s'abaissent régulièrement des composés aromatiques aux composés de plus en plus hydrogénés. De même les densités suivent une échelle régulière décroissante. Il est même possible de fixer approximativement les limites dans lesquelles sont comprises les constantes physiques des éthers des cyclohexadiénols prévus par la théorie.

Δ_2 *cyclohexénol* $C^6H^9 - OH$. — En possession des éthers oxydes d'un cyclohexénol, il paraissait relativement facile d'isoler cet alcool. Malheureusement les propriétés particulières de ces éthers, liées à celles du noyau tétrahydrobenzénique, ne m'ont pas permis de suivre la méthode ordinaire de passage d'un éther oxyde à ses composants.

J'ai exposé en effet que les éthers du cyclohexénol mis en présence de l'acide iodhydrique fixent une molécule de cet hydracide dès la température ordinaire. En poursuivant la réaction plus loin, à 60° en présence d'un excès d'acide, on obtient 1^{mol} d'iodure alcoolique, méthylique ou éthylique et 1^{mol} d'iodhydrine,

$$C^6H^9 - OCH^3 + HI = I - C^6H^{10} - OCH^3,$$
$$I - C^6H^{10} - OCH^3 + HI = I - C^6H^{10} - OH + I - CH^3;$$

mais cette iodhydrine est profondément altérée; c'est une résine visqueuse de laquelle je n'ai pu tirer aucun produit pur.

J'ai dû recourir pour la préparation du cyclohexénol au moyen de ses éthers oxydes à une autre méthode.

Je suis parti des dibromures de ces composés, de préférence du dérivé éthylique; j'ai décrit sa préparation précédemment.

J'ai traité ce dibromure à 80° en vase clos par le double de son volume d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique saturée à 0° pendant 1 heure.

J'ai ainsi obtenu une huile qui a été séparée par précipitation aqueuse de l'acide iodhydrique en excès. Cette huile, lavée à plusieurs reprises avec une solution étendue de bisulfite alcalin, est alors très peu colorée. Elle contient de grandes quantités d'iode, d'ailleurs variables d'une expérience à l'autre. Il faut admettre qu'outre son action sur la fonction éther oxyde, l'action iodhydrique agit sur une partie du brome de la molécule :

$$Br^2-C^6H^9-OCH^3+HI = Br^2-C^6H^9-OH+CH^3-I,$$
$$Br^2-C^6H^9-OH+HI = BrI = C^6H^9-OH+HBr,$$
$$BrI-C^6H^9-OH+HI = I^2 = C^6H^9 = OH+HBr.$$

Toutes ces réactions sont possibles et doivent se produire, les dernières sont d'ailleurs connues. Markownikoff a même préparé le cyclohexane iodé par action de l'acide iodhydrique sur le cyclohexane chloré. J'ai examiné cette réaction au début de ce travail.

En fait, pour le but poursuivi, les deux réactions secondaires signalées ne gênent pas.

Il n'en est pas de même pour une dernière réaction qui ne porte d'ailleurs que sur une très faible partie du composé organique; je veux parler de l'éthérification de la fonction alcool par l'acide iodhydrique. A la température de l'opération, avec le temps de chauffe indiqué, cette action ne s'effectue que sur une petite portion.

Le cyclohexénol dihalogéné, résultant de l'action de l'acide iodhydrique, est chauffé doucement pour éliminer l'iodure de méthyle ou d'éthyle qui a pris naissance. Il est ensuite mis en solution alcoolique et traité par la poudre de zinc, en évitant une élévation notable de température.

La réaction est la suivante :

$$Br^2-C^6H^9-OH+Zn = ZnBr^2+C^6H^9-OH.$$

Le cyclohexénol résultant est séparé par distillation sous pression réduite.

Les rendements sont très mauvais.

Je n'ai pu obtenir avec 30g d'éther éthylique que 2g environ de cyclohexénol. Ceci tient à plusieurs raisons :

1° La déméthylation n'est pas complète; si l'on élève la température ou si l'on chauffe trop longtemps, il y a éthérification de la fonction alcoolique;

2° Le dérivé dihalogéné se résinifie assez rapidement;

3° Dans l'action du zinc sur la solution alcoolique du cyclohexénol dihalogéné il y a condensation d'une certaine quantité du dérivé formé.

Le cyclohexénol $C^6H^9 - OH$ est un liquide odorant, bouillant à 164°-166° sous pression normale en s'altérant profondément. Après deux distillations, il ne restait que des produits de condensation.

Traité en solution dans l'éther de pétrole par l'isocyanate de phényle, il donne une uréthane

$$C^6H^9 - O - CO - N - C^6H^5$$

cristallisant en grands prismes incolores, fusibles à 108°.

Dosage de l'azote dans l'uréthane.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^9.O.CO.N.C^6H^5$.
N pour 100......	6,85	6,45

Quelle est la constitution de cet alcool?

Deux formules peuvent être admises :

Iodhydrine génératrice.	Δ_1 cyclohexénol.	Δ_2 cyclohexénol.
CH OH	C — OH	CH OH
H^2C — CHI	H^2C = CH (1)	H^2C — CH (2)
H^2C — CH^2	H^2C — CH^2	H^2C = CH
CH^2	CH^2	CH^2

La première formule fait du cyclohexénol un alcool tertiaire hydroaromatique ou plus exactement un phénol. Elle me paraît peu probable, je ne crois pas d'ailleurs qu'on connaisse de fonctions alcooliques tertiaires unies

à une liaison éthylénique. Il faudrait donc admettre le retour à la fonction phénol dans le noyau hydroaromatique incomplètement saturé.

La deuxième formule au contraire, qui fait du dérivé un Δ_2 cyclohexénol, me paraît être conforme à la réalité. Le cyclohexénol se conduit comme les composés non saturés tétrahydroaromatiques et donne notamment des produits gommeux par oxydation à l'air.

Un renseignement utile eût été la détermination de la vitesse et de la limite d'éthérification du composé. Je n'ai pu effectuer ces mesures avec la très petite quantité de corps impur dont je disposais.

CHAPITRE VI.

TRANS ORTHOCYCLOHEXANEDIOL ET DÉRIVÉS.

J'ai montré, dans les pages précédentes, que la monoiodhydrine I — C^6H^{10} — OH et les éthers oxydes méthylique et éthylique de ce corps donnaient par saponification un cis orthocyclohexanediol.

Je vais exposer maintenant comment, par saponification *régulière* des éthers suivants, acétique-iodhydrique, propionique-iodhydrique, etc., d'un cyclohexanediol, obtenus par action de l'iode et des sels mercuriques ou des anhydrides organiques et de l'oxyde mercurique sur le cyclohexène, il se forme le glycol stéréo-isomère de Markownikoff ou trans orthocyclohexanediol.

a. — Saponification des éthers mixtes du trans cyclohexanediol 1.2 avec emploi de l'acétate d'argent.

Pour effectuer la saponification régulière des éthers, ceux-ci ont été traités par l'acétate d'argent en suspension dans l'acide acétique; 2^{mol} d'acétate d'argent pour la

chloro-iodhydrine et la bromo-iodhydrine, 1^{mol} pour les autres éthers, acéto-iodhydrine, propio-iodhydrine, benzo-iodhydrine.

Il s'est ainsi formé des éthers-sels à acides organiques du trans-1.2-cyclohexanediol. Ceux-ci, traités ensuite en solution aqueuse par le carbonate de potassium, sont saponifiés.

Par extraction à l'éther alcoolique, on isole le trans cyclohexanediol 1.2.

Voici comment j'ai opéré dans les deux cas différents, suivant que les deux fonctions éthers dérivaient d'un acide haloïde ou que l'une des fonctions seulement était éthérifiée par un hydracide.

Saponification de la chloro-iodhydrine. — 25^g de l'éther chloro-iodhydrique sont dissous dans 30^{cm^3} d'acide acétique; on ajoute à cette solution une bouillie faite avec 34^g d'acétate d'argent et 60^{cm^3} d'acide acétique. On laisse le tout en contact, pendant 48 heures, en agitant quelquefois. On sépare ensuite l'iodure d'argent formé, on l'essore, on le lave avec une petite quantité d'acide acétique, puis les liqueurs acétiques réunies sont, ou bien distillées sous pression réduite, pour éliminer la majeure partie de l'acide et additionnées d'une solution de carbonate de potassium en excès, ou bien saturées directement après réaction.

On chauffe ensuite à reflux au bain-marie pendant 2 à 3 heures en présence de l'excès de carbonate de potassium; la saponification est alors complète.

Le glycol est extrait à l'alcool éthéré après concentration de la liqueur aqueuse s'il est nécessaire.

Saponification de l'acéto-iodhydrine. — Dans ce cas, on fait agir seulement 1^{mol} d'acétate d'argent sur 1^{mol} de l'éther acéto-iodhydrique :

27^g d'acéto-iodhydrine sont mis en solution dans 30^{cm^3} d'acide acétique. On ajoute 17^g d'acétate d'argent divisé

dans 30^{cm^3} d'acide acétique. On termine ensuite comme précédemment.

Dans les deux cas, le glycol obtenu est identique à l'orthonaphtène glycol de Markownikoff. Nous étudierons plus loin ce composé.

b. — **Saponification directe des éthers mixtes du trans-cyclohexanediol 1.2 au carbonate de potassium.**

Il ne s'agira ici que des éthers mixtes : acéto-iodhydrine, propio-iodhydrine, benzo-iodhydrine.

Avec la chloro-iodhydrine et la bromo-iodhydrine, il se fait surtout un carbure; nous n'envisagerons pas en ce moment la saponification directe de ces deux éthers.

Pour effectuer la saponification directe au carbonate de potassium, on fait bouillir pendant 3 heures une solution aqueuse de carbonate de potassium avec l'éther mixte iodhydrique à saponifier. Après ce temps, on extrait la solution par des agitations répétées avec de l'éther alcoolique. Le résidu abandonné par évaporation du solvant est un mélange des deux orthocyclohexanediols cristallisant en masses confuses mamelonnées, fondant plus bas que chacun des deux corps composants aux environs de 90°-95°. On observe d'ailleurs le même abaissement des points de fusion en faisant cristalliser un mélange équimoléculaire des deux glycols.

La séparation de ces corps dans le mélange est assez difficile, leurs solubilités dans la plupart des solvants étant très voisines. Cependant le trans cyclohexanediol 1.2 est plus soluble à froid dans le benzène que le cis glycol-stéréo-isomère. La cristallisation des dibenzoates dans l'alcool permet aussi d'effectuer une séparation partielle.

Ainsi il est établi qu'en saponifiant directement au carbonate de potassium les éthers mixtes du cyclohexanediol éthérifiés par l'acide iodhydrique et un acide organique, il se forme un mélange des deux glycols.

c. — Saponification des éthers mixtes du trans cyclohexanediol 1.2 à la potasse hydroalcoolique.

Enfin, si l'on applique aux éthers mixtes iodhydriques la méthode de saponification à la potasse en solution hydroalcoolique, le résultat est encore plus net.

Pour effectuer cette réaction, on fait bouillir pendant 1 heure au réfrigérant à reflux une solution de 27^g d'acéto-iodhydrine et 18^g de potasse dans 150^{cm^3} d'alcool à 60°.

Après refroidissement, le sel déposé est séparé, lavé avec une petite quantité d'alcool, et les liqueurs réunies, évaporées au bain-marie pour chasser la presque totalité de l'alcool, sont, après addition d'un peu d'eau, traitées par un courant de gaz carbonique pour neutraliser la potasse libre. On extrait alors à l'éther alcoolique; le glycol qui est abandonné par l'évaporation est en totalité du cis orthocyclohexanediol fusible à 104°.

Pour la clarté de l'exposé, je résume en un Tableau les résultats obtenus :

Saponification des éthers mixtes iodhydriques.

1° Par l'acétate d'argent et par le carbonate de K, trans cyclohexanediol 1.2;

2° Par le carbonate de K, mélange de cis et de trans cyclohexanediol 1.2;

3° Par la potasse hydroalcoolique, cis cyclohexanediol 1.2.

Avant de tirer la conclusion des faits que je viens d'exposer, j'indiquerai une expérience intimement liée aux précédentes.

Il était peu probable que la transformation du dérivé trans en isomère cis ait été effectuée seulement par l'action de la potasse ou de son carbonate sur le glycol, car on ne se serait pas expliqué que dans la première action cette transposition n'ait pas eu lieu. Néanmoins, pour enlever tout

doute à ce sujet, j'ai fait bouillir pendant plusieurs heures à reflux des solutions alcooliques ou aqueuses de trans orthocyclohexanediol en présence de potasse ou de carbonate de potassium. Le glycol, isolé ensuite, était identique à celui du début. Il n'y avait eu aucune transposition moléculaire.

Il est donc évident que la transposition s'effectue lors de la saponification, qu'elle ne se fait que lorsqu'il existe une fonction éther-haloïde et qu'elle se fait inégalement suivant l'agent de saponification et le solvant employés.

Voici quel me paraît être le processus de la réaction :

Avec les éthers mixtes en présence de potasse en solution alcoolique, cet agent de saponification extrêmement actif agit d'abord sur la fonction éther-sel correspondant à l'acide organique. Cette saponification doit être à peu près instantanée.

Il reste alors en présence de la potasse en excès une trans iodhydrine $I - C^6H^{10} - OH$ stéréo-isomère de la cis iodhydrine.

Or, et c'est ici que les deux séries se différencient nettement, les dérivés trans n'ont aucune tendance à donner des éthers internes tels que les oxydes d'éthylène. Ceci est la qualité dominante des dérivés cis.

Que se passe-t-il donc?

L'oxyde d'éthylène ayant tendance à se former, il y aura transposition moléculaire, passage de la trans iodhydrine au cis oxyde d'éthylène qui, à l'état naissant, est immédiatement hydraté et donne ainsi le cis orthocyclohexanediol.

D'ailleurs, cette action de la potasse sur les éthers mixtes des glycols renfermant une fonction éther-haloïde a déjà été étudiée, par exemple sur des éthers du glycol éthylénique: chlorhydrique-acétique, chlorhydrique-butyrique. On a montré ainsi qu'il se formait d'abord l'oxyde d'éthylène [1].

---

(1) MAXWELL SIMPSON, *Proceedings Royal Society,* t. 9, p. 275. — *Lieb. Ann.,* t. 112, p. 151.

Dans le cas du carbonate de potassium en solution aqueuse agissant directement sur les éthers mixtes, l'action est plus modérée; aussi une partie de l'éther peut elle être saponifiée par sa fonction éther iodhydrique. Le mono-éther à acide organique du trans cyclohexanediol qui subsiste alors, inapte à donner un éther oxyde interne, est saponifié directement; il donne du trans cyclohexanediol 1-2. Quant à l'éther mixte saponifié d'abord par sa fonction éther organique, il donne la même réaction qu'avec la potasse, c'est-à-dire, transposition de l'iodhydrine, formation de l'oxyde d'éthylène du cis cyclohexanediol 1.2 et hydratation de celui-ci. Ceci explique pourquoi on obtient un mélange des deux glycols.

Enfin, en effectuant la saponification par l'intermédiaire de l'acétate d'argent, on obtient les diéthers du trans glycol où les deux fonctions alcooliques sont combinées à des acides organiques. Quelle que soit la fonction par laquelle commence la saponification, on ne pourra dans aucun cas obtenir d'oxyde interne et, par suite, il ne pourra y avoir de transposition. On obtiendra donc exclusivement le glycol de Markownikoff ou trans orthocyclohexanediol.

C'est sur l'ensemble de ces faits que je me suis basé pour fixer la constitution stéréochimique des deux orthocyclohexanediols.

Une seconde démonstration eût été le dédoublement du glycol trans; la figure stéréochimique de ce composé, en effet, n'admettant pas de plan de symétrie, ce dernier est un racémique.

J'avais espéré pouvoir résoudre la question en préparant les tartrates-iodhydrates de ce glycol,

$$I-C^6H^{10}-CO^2-CHOH-CHOH-CO^2H;$$
$$I-C^6H^{10}-CO^2-CHOH-CHOH-CO^2-C^6H^{10}-I,$$

et les soumettre à la cristallisation fractionnée. Mais, ainsi que je l'ai exposé, le tartrate mercurique insoluble

dans tous les solvants employés n'a pas réagi sur le cyclohexène en présence d'iode.

Trans orthocyclohexanediol $OH - C^6H^{10} - OH$. — Ce composé a été découvert par M. Markownikoff. Ce savant le préparait par la méthode de Wagner. Pour cela, il faisait réagir une solution étendue et froide de permanganate de potassium sur le cyclohexène. Après filtration et saturation de la liqueur au gaz carbonique, il extrayait le composé à l'éther alcoolique ([1]). Je viens d'exposer comment, par actions successives de l'acétate d'argent et du carbonate de potassium sur les éthers mixtes de ce glycol, on peut le préparer.

Analyse du trans orthocyclohexanediol :

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100................	61,73	62,06
H »	10,44	10,34

La manipulation n'est pas plus délicate qu'avec le permanganate de potassium et les rendements sont meilleurs, environ 60 à 65 pour 100. Par la méthode du permanganate ainsi d'ailleurs que l'a indiqué son auteur, on n'obtient que 3^g de glycol avec 9^g de cyclohexène, soit environ 25 pour 100 du rendement théorique.

Au début de mes recherches, frappé du peu de différence qui existait entre le cis orthocyclohexanediol que je venais de préparer et le glycol obtenu par M. Markownikoff, j'ai repris l'étude de ce dernier corps.

Ainsi que l'a déterminé cet auteur, le trans orthocyclohexanediol fond à 99°-100° et bout à 231°-233° sous pression normale ([2]). L'examen cristallographique du trans glycol de M. Markownikoff a été fait comme celui du gly-

([1]) *Lieb. Ann.*, t. CCCII, p. 21.

([2]) M. Markownikoff indique 225° non corrigé pour le point d'ébullition du glycol (*loc. cit.*).

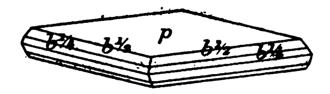
col cis par M. Wyrouboff ([1]). Ce savant a trouvé que le trans cyclohexanediol 1-2 cristallise en tables orthorombiques de formes très voisines de celle du glycol décrit par moi, mais les propriétés optiques sont fort différentes.

Voici les résultats trouvés par M. Wyrouboff.

Symétrie orthorhombique.

Minces tables suivant $p(001)$ avec les faces $b^{\frac{1}{2}}(111)$ et $b^{\frac{1}{4}}(221)$;

$$0,8868:1:1,1393.$$



Trans cyclohexanediol 1.2.

Angles.	Calculés.	Mesurés.
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}(1\bar{1}1-111)$..........	110°. 2′	110°
$b^{\frac{1}{2}}p$ (111-001)..........	120.13	120.20
$b^{\frac{1}{4}}b^{\frac{1}{4}}(2\bar{2}1-221)$..........	»	*100.52
$b^{\frac{1}{4}}p$ (221-001)..........	»	*106.14

Plan des axes optiques parallèle à $h^1(100)$. Bissectrice aiguë négative perpendiculaire à $g^1(010)$. Biréfringence faible $2H_0 = 120°10'$; dispersion faible avec $\rho < \nu$.

Éther dibenzoïque du trans orthocyclohexanediol $(C^6H^5CO^2)^2 = C^6H^{10}$. — J'ai préparé l'éther dibenzoïque du trans cyclohexanediol 1.2; pour cela j'ai fait agir 2^{mol} de chlorure de benzoyle et 2^{mol} de pyridine sur 1^{mol} de trans glycol. La réaction s'effectue spontanément avec un fort dégagement de chaleur. Après réaction la masse visqueuse résultante est lavée à plusieurs reprises à l'acide

([1]) Je prie M. Wyrouboff, qui a pris la peine d'étudier, au point de vue cristallographique, les deux isomères, d'agréer tous mes remercîments.

chlorhydrique puis à l'eau, traitée quelque temps avec une solution aqueuse de soude étendue, lavée à l'eau, puis mise à cristalliser dans l'alcool bouillant. L'éther dibenzoïque du trans orthocyclohexanediol cristallise en grande quantité par refroidissement du solvant. L'évaporation de l'alcool en fournit de nouvelles quantités.

L'éther dibenzoïque du trans cyclohexanediol 1.2 cristallise en gros prismes incolores, inodores, sans saveur. Il est insoluble dans l'eau, moyennement soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther. Il fond à 71°,5 (1), c'est-à-dire à une température beaucoup plus basse que l'éther dibenzoïque stéréo-isomère.

Analyse de l'éther dibenzoïque du trans cyclohexanediol 1.2.

	Trouvé.	Calculé pour $OH - C^6H^{10} - OH$.
C pour 100.............	74,27	74,07
H »	6,36	6,17

d. — **Action de la potasse alcoolique sur le trans chloro-iodo-cyclohexane et le trans bromo-iodo-cyclohexane.**

En chauffant ces éthers avec la potasse alcoolique je pensais obtenir du cyclohexadiène C^6H^8 suivant la réaction

$$2KOH + I - C^6H^{10} - Cl = C^6H^8 + KCl + KI + 2H^2O.$$

Cette réaction avait en effet été obtenue avec l'orthodibromocyclohexane par M. Baeyer (2), et au moyen du dichlorocyclohexane par MM. Markownikoff (3) et Fortey (4).

Je n'ai ainsi obtenu que du cyclohexène par une réac-

---

(1) Par suite d'une erreur ce corps a été indiqué comme fondant à 63° (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 385).
(2) *Lieb. Ann.*, t. CCLXXVIII, p. 94.
(3) *Lieb. Ann.*, t. CCCII, p. 29-31.
(4) *Journ. chem. Soc.*, t. LXXIII, p. 944.

tion inverse de celle qui avait donné naissance à ces éthers. Il y a eu en effet départ de 1^{mol} de chlorure d'iode ou de bromure d'iode. Ce cyclohexène traité par l'alcool et l'acide sulfurique fournit une coloration brune. Dans les mêmes conditions, le cyclohexadiène donne, comme l'a montré M. Baeyer, une coloration bleue; avec le brome en solution acétique ou chloroformique, il donne un bibromure liquide.

CONCLUSIONS.

I. Au début de ce travail se trouve la description du mode opératoire que j'ai employé pour l''hydrogénation catalytique au nickel du benzène et du phénol.

Dans la suite j'établis qu'elle est applicable à de nouvelles séries de corps : notamment aux éthers-oxydes phénoliques et à un oxyde interne de glycol.

Le cyclohexane et le cyclohexanol obtenus par cette méthode m'ont fourni le cyclohexène.

J'ai, sur ce carbure, étudié l'action de l'iode et de l'oxyde de mercure en présence de divers composés.

J'ai établi que les résultats obtenus étaient sensiblement différents de ceux décrits pour les autres séries étudiées.

J'ai notamment montré que le choix du solvant dans lequel s'effectue l'action n'était pas indifférent, qu'avec les alcools, par exemple, ceux-ci entraient en réaction.

Les sels haloïdes de mercure ne donnent pas une réaction identique à celle de l'oxyde de mercure comme cela avait été constaté dans d'autres circonstances par différents auteurs, notamment par M. Bougault.

En étendant l'étude aux sels mercuriques à acides organiques, j'ai obtenu des dérivés analogues.

Les iodhydrines préparées dans ces différents cas, traitées ensuite par divers réactifs, se sont montrées dériver des deux glycols stéréo-isomères 1-2 prévus par la théorie.

Alors que par saponification les unes donnaient l'orthonaphtèneglycol de Markownikoff, d'autres donnaient un isomère de ce dernier.

J'ai établi la stéréo-isomérie de ces deux composés, j'ai montré qu'indirectement le premier pouvait se transformer dans le second et de ces expériences j'ai tiré la conclusion que le glycol de Markownikoff était un dérivé trans, le deuxième un dérivé cis.

II. Les principaux corps préparés au cours de ce travail sont :

Le cis orthocyclohexanediol, son oxyde d'éthylène, les composés obtenus au moyen de cet éther par l'action de l'ammoniac, des amines, du sulfite de sodium. Je citerai le cis aminocyclohexanol et le cis oxycyclohexanolsulfonate de sodium ainsi préparés.

Par le départ de 1^{mol} d'hydracide, j'ai obtenu les éthers d'un Δ_2 cyclohexénol et j'ai préparé en petite quantité cet alcool. Celui-ci est un isomère du Δ_3 cyclohexénol de Baeyer.

Différents éthers-oxydes et éthers-sels du cyclohexanol ont été décrits.

J'ai enfin donné une nouvelle préparation du transorthocyclohexanediol.

III. L'étude des composés que je viens d'énumérer m'a suggéré les réflexions suivantes :

En général, les dérivés hexahydroaromatiques se conduisent comme des dérivés de la série grasse. C'est ainsi qu'ils ne donnent pas de réactions d'addition sans modification profonde de la molécule. Les diverses fonctions, carbures, alcools, etc. ont des allures analogues. Les glycols 1, 2, par exemple, donnent des éthers oxydes internes possédant des propriétés très voisines.

Mais certains points indiqués au cours de ce travail rattachent également les deux séries aromatique et hydroaromatique.

J'ai en effet signalé que je n'avais pu obtenir d'amines tertiaires, où trois noyaux hydroaromatiques soient soudés à l'azote. J'ai rapproché ces faits de ceux récemment mis en lumière par MM. Sabatier et Senderens, à propos de l'hydrogénation des amines aromatiques :

Par action catalytique secondaire, 2^{mol} d'amine primaire hydroaromatique entrent en combinaison, 1^{mol} d'ammoniac étant éliminée ; il se forme ainsi l'amine secondaire correspondante : mais celle-ci ne paraît pas réagir sur une nouvelle molécule d'amine primaire pour donner naissance à l'amine tertiaire hydroaromatique. Il y a plus. Les deux savants signalent, à côté de la cyclohexylamine et de la dicyclohexylamine, de la phénylcyclohexylamine $C^6H^5-NHC^6H^{11}$ et admettent sa formation par perte d'hydrogène de l'un des deux noyaux.

Vraisemblablement l'origine en est différente et est la même que celle de la dicyclohexylamine ; de même façon que 2^{mol} d'amines hydroaromatiques primaires se sont soudées avec perte de 1^{mol} d'ammoniac, 1^{mol} d'amine aromatique et 1^{mol} d'amine hydroaromatique peuvent opérer la même combinaison :

$$C^6H^{11}-NH^2+C^6H^{11}-NH^2=C^6H^{11}-NH-C^6H^{11}+NH^3,$$
$$C^6H^5-NH^2+C^6H^{11}-NH^2=C^6H^5-NH-C^6H^{11}+NH^3.$$

Et voici cette amine mixte en présence d'amine aromatique et d'amine hydroaromatique qui ne peut fournir en poursuivant la réaction, soit une amine

$(C^6H^5)^2=N-C^6H^{11}$, soit une amine $(C^6H^{11})^2=N-C^6H^5$.

Un second point commun aux deux séries réside dans la façon d'être des dérivés halogénés.

Dans les carbures hydroaromatiques monohalogénés, l'atome d'halogène est remplacé par substitution avec une extrême difficulté. J'ai cité plusieurs exemples. Il y a généralement départ de 1^{mol} d'hydracide. Mais vient-on à y introduire un second atome d'halogène ou un radical tel

qu'un oxhydrile ou un reste de molécule alcoolique, immédiatement les réactions diffèrent.

Si l'on traite par exemple ces nouveaux corps par les sels d'argent, il y a formation de l'éther correspondant et départ de l'halogène à l'état de sel d'argent.

J'ai montré qu'il en était ainsi par exemple dans le cas de la chloro-iodhydrine et de la bromo-iodhydrine du trans-orthocyclohexanediol en présence des sels d'argent, et dans l'action de l'oxyde d'argent sur les éthers-oxydes de la cis iodhydrine.

Ces résultats rappellent ceux donnés par les dérivés monohalogénés des carbures aromatiques dans le premier cas, des dérivés polysubstitués dans le second cas, par exemple avec les chlorophénols, les iodoanilines, etc.

On voit donc par l'exposé des faits qui précèdent que le passage de la série grasse à la série aromatique se fait de façon pour ainsi dire continue par la série hydroaromatique.

SUR QUELQUES RÉACTIONS FOURNIES PAR LES HYDRURES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX;

PAR M. HENRI MOISSAN.

Dans un Mémoire inséré aux *Annales de Chimie et de Physique* (1) en 1902, nous avons indiqué la préparation et les principales propriétés de deux nouveaux composés cristallisés, les hydrures de potassium et de sodium, de formules KH et NaH.

Les curieuses réactions présentées par ces composés nous ont amené à en poursuivre l'étude. Du reste, cette question de la combinaison des métaux avec l'hydrogène est très étendue et donnera encore d'importants résultats.

Rappelons tout d'abord les travaux antérieurs publiés sur ce sujet.

Quelques hydrures métalliques sont connus depuis assez longtemps. C'est ainsi que Würtz, en 1844, a préparé l'hydrure de cuivre impur par la réduction aujourd'hui classique de l'acide hypophosphoreux sur une solution d'un sel de cuivre (2).

Gay-Lussac et Thénard (3) avaient remarqué que les métaux alcalins absorbent l'hydrogène à chaud, et Troost et Hautefeuille, en 1874, ont poursuivi une série d'expériences sur ce sujet. Ils ont considéré les produits, ainsi obtenus, comme de véritables alliages de l'hydrogène avec les métaux (4).

(1) H. MOISSAN, *Préparation et propriétés des hydrures de potassium et de sodium* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXVII, 1902, p. 349).

(2) WURTZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XI, 1844, p. 250.

(3) GAY-LUSSAC et THÉNARD, *Recherches physico-chimiques*, t. I, 1811, p. 176.

(4) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. II, 1874, p. 273.

En 1891, Clemens Winckler (1), dans un travail important, a démontré que, dans la réduction de certains oxydes par le magnésium, on pouvait souvent mettre en liberté les métaux, et que, si cette réaction se produisait dans une atmosphère d'hydrogène, il se faisait un hydrure. Mais cette préparation ne permettait pas de séparer l'hydrure de l'oxyde de magnésium. Cependant, elle a démontré nettement l'existence de quelques-uns de ces hydrures.

M. Guntz a préparé, en 1896, l'hydrure de lithium (2) par union directe des éléments lithium et hydrogène. Cette expérience est très intéressante, mais l'hydrure de lithium qu'on obtient ainsi avec facilité est un corps solide, fondu, qui, à cause de son état physique, ne se prête pas aux multiples transformations fournies par les hydrures alcalins.

En 1897, aux États-Unis, Bartlett et Rice (3) indiquèrent l'existence d'un hydrure d'argent qu'ils obtiennent par la réaction de Würtz : action de l'acide hypophosphoreux sur un sel soluble d'argent. En 1898, nous avons préparé l'hydrure de calcium CaH^2 par l'union directe du calcium pur et cristallisé chauffé légèrement dans un courant d'hydrogène (4). Quelques réactions importantes nous ont été fournies par ce composé. C'est un réducteur puissant qui, à la température de 500°, possède une tension de dissociation à peu près nulle. Nous avions là un corps stable qui permettait d'entreprendre l'étude d'un certain nombre de réactions.

En 1902, nous avons indiqué l'existence des hy-

---

(1) CLEMENS WINCKLER, *Bericht chem. Gesell.*, t. XXVI, 1901, p. 1973.

(2) GUNTZ, *Sur un hydrure de lithium* (*Comptes rendus,* t. CXXII, 1896, p. 244).

(3) BARTLETT et RICE, *American chemical Journal,* t. XIX, 1897, p. 49.

(4) H. MOISSAN, *Recherches sur le calcium et ses composés* (*Ann. de Chim. et de Phys.,* 7e série, t. XVIII, 1899, p. 289).

drures de potassium, de sodium et, peu de temps après, MM. Muthmann et Kraft ont décrit (1) les hydrures de lanthane LaH^3 et de cérium CeH^3.

A la suite de nos premières recherches sur les hydrures de potassium et de sodium, nous avons préparé les composés similaires du cæsium et du rubidium.

Les métaux alcalins, employés dans cette étude, ont été préparés, le rubidium par le procédé de Erdmann et Köthner (2) et le cæsium par celui de Erdmann et Menke (3), en réduisant l'oxyde hydraté par le magnésium en poudre dans un tube de fer. Nous avons eu soin, toutefois, dans cette préparation, d'emplir, au début, l'appareil d'hydrogène sans maintenir un courant de ce gaz pendant la réduction de l'alcali et surtout pendant la distillation du métal.

Préparation de l'hydrure de rubidium. — Le rubidium, aussi exempt d'huile de naphte que possible, est placé dans une petite nacelle de fer disposée dans un tube de verre horizontal. Cet appareil est traversé par un courant d'hydrogène pur et sec. En utilisant l'artifice que nous avons employé précédemment pour obtenir les hydrures de potassium et de sodium (4), c'est-à-dire en chauffant à 300° la partie inférieure seule du tube, on arrive facilement à condenser, sur la partie supérieure un peu moins chaude, une abondante cristallisation d'hydrure de rubidium. Dans cette expérience, le rubidium

(1) MUTHMANN et KRAFT, *An. Chem. Pharm. Lieb.*, t. CCCXXV, 1902, p. 261.

(2) ERDMANN et KÖTHNER, *Sur le bioxyde de rubidium* (*Liebig's Annalen der Chemie,* Band CCXCIV, 1897, p. 55).

(3) ERDMANN et MENKE, *Nouvelle méthode de préparation du cæsium* (New-York, *Meeting of the american chemical Society,* 28 décembre 1898, et *Journal of the american Society,* t. XXI, 1899, p. 259).

(4) H. MOISSAN, *Préparation et propriétés de l'hydrure de potassium* (*Comptes rendus,* t. CXXXIV, 1902, p. 18).

se conduit comme le potassium, et son hydrure s'obtient très bien cristallisé.

Lorsque cette préparation se fait avec rapidité, il faut avoir soin d'éviter que l'hydrure ne renferme une petite quantité de métal entraînée sous forme de vapeurs. A cet effet, il suffit d'augmenter la pression de l'hydrogène qui traverse l'appareil.

Préparation de l'hydrure de cæsium. — Le cæsium pur et bien brillant est plus difficilement maniable que le potassium ou le rubidium. Aussitôt qu'il est débarrassé d'huile de naphte, il prend feu à l'air.

On le divise en fragments et on l'introduit dans une nacelle de fer qui est chauffée dans un courant d'hydrogène en prenant les précautions que nous avons indiquées ci-dessus.

La combinaison du métal et de l'hydrogène se produit avec une grande facilité et à peu près dans les mêmes limites de température que pour les autres hydrures alcalins. Cependant, l'hydrure de cæsium est moins volatil que celui de rubidium et il se forme une couche assez épaisse de cristaux à la partie supérieure de la nacelle. Dans quelques préparations, il se produisait même une croûte solide qui recouvrait le métal. Dès que l'on élevait ensuite la température, le métal distillait brusquement et était projeté au travers de la couche d'hydrure. La préparation de cet hydrure est plus facile que celle des hydrures de potassium et de sodium.

Propriétés. — L'hydrure de rubidium se présente sous forme de cristaux ayant l'aspect d'aiguilles prismatiques absolument incolores au microscope et fournissant une masse très blanche sous une certaine épaisseur. L'hydrure de cæsium est en cristaux incolores plus aplatis et très brillants. La densité de l'hydrure de rubidium est voisine de 2 et celle de l'hydrure de cæsium de 2,7.

Chauffés dans le vide à une température inférieure à

300°, ils se dissocient en hydrogène et en métal et finissent par se décomposer entièrement en fournissant un métal liquide très brillant, qui, à cette basse température, n'attaque pas le verre. Cette décomposition donne un bon procédé de préparation d'échantillons fondus et brillants de rubidium et de cæsium dans des tubes de verre.

Au contact du fluor, à la température ordinaire, les deux hydrures prennent feu, en produisant de l'acide fluorhydrique et un fluorure. L'incandescence est très vive. De même ils s'enflamment en présence du chlore froid, et, lorsque la réaction est incomplète, l'hydrure de rubidium laisse un sous-chlorure de couleur verte et l'hydrure de cæsium un résidu jaune orangé. La réaction est aussi énergique avec le brome. En présence de l'iode, il faut chauffer légèrement pour que la combinaison se produise. Elle se fait avec incandescence pour l'hydrure de cæsium.

Ces deux hydrures prennent feu dans l'oxygène à la température ordinaire. L'incandescence est très vive et le tube de verre dans lequel se produit la réaction est brisé le plus souvent. Ils s'enflamment de même dans l'air atmosphérique avec production d'oxyde.

Au contact du soufre en fusion, les deux hydrures deviennent incandescents en produisant un sulfure alcalin.

Au contact du phosphore liquide et sec, légèrement chauffé, ces hydrures sont attaqués sans incandescence et fournissent un phosphure décomposable, lui aussi, par l'eau froide avec production d'hydrogène phosphoré. A une température un peu plus élevée, l'arsenic donne une réaction semblable sans incandescence. Il se produit en particulier, avec l'hydrure de cæsium, un composé d'une belle couleur rouge.

Le carbone, le bore et le silicium ne réagissent pas sur ces hydrures à une température inférieure à celle de leur dissociation.

Les hydrures de rubidium et de cæsium décomposent

l'eau froide avec rapidité et sans incandescence :

$$RbH + H^2O = RbOH + H^2.$$

Dans un courant d'anhydride carbonique absolument sec, l'hydrure de rubidium n'est pas attaqué à la température ordinaire; mais, si l'on chauffe légèrement au moyen d'une lampe à alcool, une réaction plus ou moins vive se produit, suivant la vitesse du courant gazeux, sans dégagement de lumière, et l'on obtient un formiate qu'il est facile de caractériser. La réaction est identique avec l'hydrure de cæsium.

Un courant rapide d'anhydride sulfureux, passant sur ces hydrures, détermine une vive incandescence, avec formation de sulfure et de sulfate. Au contraire, en présence de gaz sulfureux bien sec sous pression réduite, et en évitant tout échauffement, il se produit un hydrosulfite, réaction que nous étudierons plus loin avec quelques détails.

Ces deux hydrures placés dans un courant d'hydrogène sulfuré fournissent un sulfure et de l'hydrogène avec élévation de température, mais sans incandescence.

Dans le gaz ammoniac, ces hydrures se transforment lentement en amidure à la température ordinaire avec dégagement d'hydrogène. Il en est de même au contact de l'ammoniac liquéfié :

$$RbH + AzH^3 = AzH^2Rb + H^2.$$

Dans un courant de gaz acide chlorhydrique, ces hydrures fournissent, à la température ordinaire, de l'hydrogène et un chlorure métallique.

Les oxydes de plomb et de cuivre, très légèrement chauffés au contact de ces hydrures, sont réduits avec incandescence et mise en liberté du métal.

Analyse. — Le dosage du métal et de l'hydrogène, dans ces nouveaux hydrures, peut être réalisé en chauffant avec précaution le composé dans le vide, de façon à recueillir

le gaz hydrogène et à séparer le métal fondu. Cette expérience est faite dans le tube même qui servit à la préparation de l'hydrure.

Nous avons obtenu ainsi les résultats suivants. Un premier échantillon d'hydrure de rubidium nous a donné : hydrogène $41^{cm^3},9$ (à 0° et à 760^{mm}), rubidium 0,3225. Pour la formule RbH(Rb = 85,2) l'hydrure correspondant à cette quantité de métal renfermait $42^{cm^3},9$ d'hydrogène. Ces deux chiffres sont très voisins l'un de l'autre.

Une deuxième analyse a fourni : hydrogène $115^{cm^3},4$; rubidium 0,884. Pour la formule RbH on devrait avoir $116^{cm^3},6$ d'hydrogène. Ces deux chiffres se confondent.

Dans un troisième essai, on a recueilli $94^{cm^3},8$ d'hydrogène et 0,717 de rubidium. Le poids du rubidium, transformé en hydrure, donne théoriquement $94^{cm^3},5$. Ici encore, nous rencontrons une grande concordance entre les quantités trouvées expérimentalement et les chiffres théoriques.

RbH est bien la formule de l'hydrure de rubidium.

Avec l'hydrure de cæsium, nous avons obtenu les chiffres suivants : hydrogène recueilli $32^{cm^3},7$; métal 0,406 (Cs = 132,5). Ce poids de métal à l'état d'hydrure pour la formule CsH donnerait $34^{cm^3},4$. La concordance, sans être aussi complète que précédemment, est encore suffisante.

Deuxième analyse : hydrogène recueilli $99^{cm^3},8$; métal mis en liberté $1^g,17$. Cette quantité de cæsium à l'état d'hydrure devrait donner 99^{cm^3} d'hydrogène. Ce nouveau composé correspond donc à la formule CsH.

Action de l'eau sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux. — Cette réaction est générale. A froid, tous ces hydrures décomposent l'eau d'après l'égalité suivante :

$$KH + H^2O = KOH + H^2.$$

Il semble que 1^{at} d'hydrogène de l'hydrure s'unisse à 1^{at} d'hydrogène de l'eau pour donner la molécule H^2.

Du reste, nous retrouverons la même forme de décomposition dans un grand nombre de réactions.

Lorsque ces hydrures sont en poudre très fine ou sous forme d'un feutrage très léger, ils peuvent prendre feu au contact d'une petite quantité d'eau.

Action de l'acide chlorhydrique. — Le gaz acide chlorhydrique va nous fournir une réaction semblable à la température ordinaire.

Tous ces hydrures seront décomposés par l'acide chlorhydrique gazeux

$$KH + H\,Cl = K\,Cl + H^2.$$

Cette réaction est totale et peut servir à établir la composition de l'hydrure. Nous l'avons utilisée pour l'analyse des hydrures de potassium, de sodium et de rubidium. Un poids déterminé d'hydrure était maintenu dans le vide, puis l'on faisait arriver un courant de gaz chlorhydrique et l'on recueillait à la trompe un mélange d'hydrogène et d'acide chlorhydrique. Ce dernier composé était séparé par de l'eau et le volume d'hydrogène recueilli correspondait à l'égalité précédente.

Après avoir fait le vide dans le tube lorsque la réaction était complète, on a pesé le sel qui restait comme résidu. Enfin, un dosage de chlore a vérifié la formule du chlorure de potassium.

Les hydrures qui sont obtenus sous forme de cristaux ténus se prêtent très bien à cette décomposition.

Action de l'acide formique. — La vapeur d'acide formique, passant sur un hydrure alcalin, nous fournira un formiate avec dégagement d'hydrogène

$$KH + H\,CO\,OH = H\,CO\,OK + H^2.$$

Cette réaction doit être faite à une température aussi basse que possible et sur une petite quantité d'hydrure, si l'on veut éviter que la masse noircisse et ne fournisse des produits de polymérisation.

Action de l'ammoniac sur les hydrures. — L'ammoniac soit gazeux, soit liquéfié, tend toujours à transformer les hydrures alcalins et alcalino-terreux en amidure d'après l'égalité

$$RH + AzH^3 = AzH^2R + H^2.$$

Seulement cette réaction commence à des températures très variables pour les différents hydrures. Par exemple, l'hydrure de sodium peut être séparé d'un excès de métal alcalin à la température de — 60° au moyen de l'ammoniac liquéfié. Ce dernier entraîne le métal sous forme de métal-ammonium et laisse l'hydrure inattaqué. Au contraire, au point d'ébullition de l'ammoniac à — 35°, l'hydrure réagit déjà sur l'ammoniac et se transforme plus ou moins en amidure. L'amidure de sodium est très peu soluble dans l'ammoniac liquéfié, cependant on peut obtenir des cristaux transparents en laissant l'amidure au contact de ce liquide pendant plusieurs jours.

Si l'on fait réagir le gaz ammoniac à 200° sur les différents hydrures alcalins ou alcalino-terreux, la transformation en amidure avec dégagement d'hydrogène est instantanée.

ACTION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE SEC SUR LES HYDRURES ALCALINS. NOUVELLE SYNTHÈSE DE L'ACIDE FORMIQUE.

Nous avons indiqué précédemment que les hydrures de potassium et de sodium, légèrement chauffés, réagissent sur le gaz carbonique avec mise en liberté de carbone. La réaction, produite avec l'hydrure de potassium, lorsque ce dernier est sous forme d'une masse légère de cristaux enchevêtrés, dégage même une quantité de chaleur suffisante pour porter l'hydrure à l'incandescence.

Il nous est arrivé aussi, en transvasant de l'hydrure de sodium, d'avoir fait tomber à la température ordinaire un jet d'acide carbonique sur cet hydrure et de l'avoir vu s'enflammer de suite. Cette combustion spontanée d'un

hydrure alcalin dans le gaz carbonique méritait d'être étudiée de plus près.

Nous commençons par préparer l'hydrure de potassium en prenant les précautions nécessaires pour obtenir un produit blanc et bien cristallisé. Lorsque le tube de verre renferme environ 2^{dg} d'hydrure volatilisé sur une longueur de 10^{cm} à 12^{cm}, nous le laissons refroidir dans le courant d'hydrogène pur. Lorsqu'il est tout à fait froid, nous enlevons les nacelles qui renferment l'excès de métal alcalin; nous arrêtons le courant d'hydrogène et nous faisons traverser le même tube par un courant rapide d'anhydride carbonique pur séché sur un tube à chlorure de calcium. L'hydrure change aussitôt de couleur en même temps que sa température s'élève. Dans les parties les plus épaisses, la surface de l'hydrure devient presque noire, tandis que le restant de ce composé prend une teinte marron plus ou moins foncée. Il faut même avoir soin, si la température de la réaction s'élève trop, de refroidir en augmentant la vitesse du courant de gaz carbonique, ou bien en entourant le tube d'un linge mouillé. Lorsque cette première absorption est complète, on termine la réaction en chauffant très légèrement, avec une lampe à alcool, les portions d'hydrure qui ont échappé à la combinaison.

Si cette décomposition est faite en présence de l'air, aussitôt qu'elle est commencée en un point, l'oxygène intervient, brûle le produit formé et, par la chaleur dégagée, détruit immédiatement l'excès d'hydrure avec mise en liberté d'hydrogène et de potassium qui s'enflamment.

Cette action de l'anhydride carbonique sur l'hydrure de potassium ne se produit pas à — 80°. Elle commence entre 20° et 50°, et, si l'on chauffe brusquement à 450°, elle fournit des produits noirs indiquant que le premier composé formé ne peut pas subsister à cette température.

Nous avons varié la forme de cette expérience et, en

chauffant à 225°, en tubes scellés, de l'hydrure de potassium et du gaz carbonique, l'absorption de ce dernier est totale après 5 heures de chauffe et en même temps une petite quantité d'hydrogène est mise en liberté.

Si l'on recueille maintenant le composé obtenu par l'action d'un excès d'anhydride carbonique sur l'hydrure de potassium, on reconnaît que ce corps est soluble dans l'eau et qu'il présente tous les caractères d'un formiate alcalin. En effet, la solution étendue, additionnée d'un cinquième de son poids d'acide sulfurique, est distillée de façon à recueillir la moitié du volume du liquide. On ajoute au liquide restant une même quantité d'eau, puis on recommence trois fois cette distillation.

Le liquide distillé possède une réaction très nette. Il réduit une solution de bichlorure de mercure avec formation de calomel. Il précipite une solution d'acétate de plomb, et le sel formé est beaucoup plus soluble à l'ébullition qu'à la température ordinaire.

Le liquide distillé précipite immédiatement les sels d'argent et les réduit même à l'obscurité. Il décompose une solution de chlorure d'or à l'ébullition avec précipitation du métal. Il réduit une solution de permanganate de potassium à froid.

Enfin, cette solution, additionnée de carbonate de plomb, portée à l'ébullition, puis filtrée à chaud, fournit, par refroidissement, une abondante cristallisation d'aiguilles brillantes. Une petite quantité de ces cristaux chauffés dans un tube de verre avec un excès d'acide sulfurique est décomposée sans noircir, et il se dégage un gaz qui brûle avec une flamme bleue caractéristique. Ce gaz est de l'oxyde de carbone, car il ne se combine pas à une solution de potasse; il est absorbé par le sous-chlorure de cuivre en solution chlorhydrique; enfin, brûlé par l'oxygène dans l'eudiomètre, il fournit son volume d'acide carbonique.

Les aiguilles cristallines que nous avons recueillies présentent donc bien les caractères du formiate de plomb. Elles en ont du reste la composition, car leur analyse, dans laquelle le plomb a été dosé à l'état de sulfure, nous a donné les chiffres suivants :

	1.	2.	Théorie.
Carbone........	7,69	7,50	8,10
Hydrogène......	0,77	0,74	0,7
Plomb..........	69,40	69,70	69,50

Nous pouvons donc couclure que l'anhydride carbonique réagit à la température ordinaire sur l'hydrure de potassium pour donner du formiate de potassium

$$CO^2 + KH = HCO.OK.$$

Cette réaction est d'autant plus intéressante que l'acide formique, chauffé à + 160°, se dédouble en anhydride carbonique et hydrogène.

Nous avons répété cette expérience avec les hydrures de sodium, de cæsium et de rubidium, et les résultats ont été identiques. La production du formiate se fait très facilement en particulier avec l'hydrure de rubidium que l'on peut préparer en très fines aiguilles.

Dans toutes ces expériences, l'anhydride carbonique était séché simplement avec une éprouvette pleine de ponce sulfurique ou un tube à chlorure de calcium et le gaz était amené par un tube de caoutchouc. Nous démontrerons dans un autre Mémoire que, si l'on prend des précautions toutes spéciales pour dessécher absolument l'anhydride carbonique, la combinaison ne se produit plus à froid, mais bien à + 54°.

Sur une nouvelle synthèse de l'acide oxalique. — Dans les expériences précédentes, nous avons toujours cherché à éviter toute élévation de température.

Nous rappellerons, par exemple, que nous avons préparé

dans un tube de verre une très petite couche d'hydrure de potassium, puis nous avons fait passer un courant d'anhydride carbonique de façon à déterminer la combinaison entre l'hydrure et le gaz carbonique à la température ordinaire. La transformation se produit de suite sans un notable dégagement de chaleur et le composé obtenu, qui est resté blanc, traité par une solution étendue d'acide acétique, puis additionné de chlorure de calcium, ne renferme pas trace d'acide oxalique et fournit nettement tous les caractères d'un formiate.

Nous avons préparé ensuite un tube qui renfermait une quantité beaucoup plus grande d'hydrure, environ 1^{g}. Nous ferons remarquer qu'en employant les précautions que nous avons indiquées précédemment ([1]), c'est-à-dire en ne chauffant le tube qu'à sa partie inférieure, cette préparation ne demande pas plus de 8 heures.

Nous avons ensuite porté cet hydrure à la température de $+80°$ et nous avons fait arriver un courant de gaz carbonique sec. La combinaison se produit avec un grand dégagement de chaleur. Lorsque la masse de l'hydrure est un peu forte, non seulement la couleur de ce composé devient plus foncée, mais la surface se recouvre d'une petite couche noire. En reprenant ensuite par une solution d'acide acétique, comme précédemment, il est facile de démontrer que l'hydrure a été transformé en un mélange de formiate et d'oxalate de potassium.

Après traitement de la liqueur par le chlorure de baryum, on recueille avec soin le résidu insoluble, qui est lavé par décantation. On additionne ensuite ce précipité d'une quantité d'acide sulfurique insuffisante pour produire la décomposition complète du sel. Après filtration, le liquide évaporé laisse déposer des prismes dont la forme

---

([1]) H. Moissan, *Préparation et propriétés des hydrures de potassium et de sodium* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXVII, 1902, p. 349).

est identique, au microscope, avec ceux qui sont fournis par une cristallisation d'acide oxalique.

Les cristaux obtenus par cette décomposition du sel de baryum ne sont pas efflorescents; ils sont solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, et presque insolubles dans l'éther sec. Ils fondent à + 98°. Chauffés avec de l'acide sulfurique, ils fournissent un dégagement gazeux formé d'un mélange à parties égales d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique.

La solution aqueuse, traitée par le nitrate de calcium, produit un précipité blanc cristallin, insoluble dans l'acide acétique. Elle réduit le chlorure d'or avec dépôt métallique; elle fournit, avec le sulfate de fer, un précipité jaune. La dissolution concentrée dissout le bleu de Prusse.

La solution, additionnée d'une très petite quantité d'azotate d'urane, ne s'altère pas à l'obscurité, et fournit au soleil un dégagement d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique. Enfin, cette solution, traitée par l'azotate d'argent, donne un composé blanc qui, séché, déflagre sous l'action de la chaleur.

Ces caractères qualitatifs ont été confirmés par l'analyse centésimale du composé obtenu qui nous a donné : carbone 18,98 pour 100, hydrogène 4,99.

La formule calculée pour $C^2O^4H^2, 2H^2O$ fournirait : carbone 19,04, hydrogène 4,76, oxygène 76,20.

Tous ces caractères démontrent bien la formation d'oxalate de potassium dans cette réaction,

$$2KH + 2CO^2 = C^2O^4K^2 + H^2.$$

Cette formule a été vérifiée, d'ailleurs, par le dégagement d'hydrogène qui doit correspondre à la quantité d'acide oxalique recueilli. Dans une de nos expériences, nous avons dosé l'acide formique et l'acide oxalique, et nous avons trouvé : acide oxalique $0^g,053$ (en acide hydraté), acide for-

mique $0^g,051$. L'hydrogène mis en liberté a été recueilli et mesuré. Son volume était de $9^{cm^3},20$. La quantité théorique, qui aurait dû se produire d'après l'équation précédente, est de $9^{cm^3},36$. Cette concordance nous indique que la réaction est totale et qu'il ne se forme pas d'autre composé en quantité appréciable. Du reste, lorsque la température ne dépasse pas 100° à 150°, le liquide que l'on obtient est peu coloré. Si la réaction se fait vers 200° on recueille, après dissolution, un liquide plus foncé.

La synthèse de l'acide oxalique a déjà été réalisée par différents chimistes, soit en traitant le cyanogène par l'eau (Wöhler), ou en oxydant le glycol éthylénique (Würtz), soit par l'oxydation du carbone par l'acide chromique (M. Berthelot). Nous rappellerons aussi que M. Drechsel a obtenu de l'oxalate de sodium en chauffant à 350° l'amalgame de sodium dans un courant d'anhydride carbonique.

Nous n'avons pas poursuivi l'étude de cette réaction au delà de cette température, parce que le phénomène devient alors beaucoup plus complexe, et qu'elle a déjà été partiellement étudiée par MM. Merz et Weith, qui ont réalisé la transformation partielle du formiate acide de sodium en oxalate, en chauffant rapidement ce composé à + 440°.

Les mêmes expériences, répétées avec l'hydrure de sodium, nous ont donné des résultats identiques.

Action de l'oxyde de carbone sur l'hydrure de potassium. — Si nous portons à la température de +150° un tube scellé rempli d'oxyde de carbone et contenant de l'hydrure de potassium, on voit, après 2 heures de chauffe, l'hydrure prendre une légère teinte jaune. Si l'on ouvre alors le tube sur la cuve à mercure, on reconnaît que le volume n'a diminué que de 3^{cm^3}, soit $\frac{1}{8}$ du volume total. Si l'on répète la même expérience pendant un temps plus long, la coloration de l'hydrure augmente,

mais la combinaison est toujours très lente à se produire, car la transformation superficielle des cristaux limite de plus en plus la réaction. Il en est de même à la température de +210°. Pour que la réaction se produise plus rapidement, il faut atteindre la température même de formation de l'hydrure de potassium, c'est-à-dire environ +350°. Nous avons donné à cette expérience la forme suivante. On fait passer dans la partie horizontale d'une cloche courbe une petite nacelle contenant des fils brillants de potassium. La cloche est aussitôt remplie d'hydrogène pur et sec, puis portée sur la cuve à mercure où l'on enlève les $\frac{2}{3}$ de l'hydrogène pour les remplacer par de l'oxyde de carbone. On chauffe ensuite la partie courbe avec précaution, de façon à produire de l'hydrure de potassium; en 30 ou 40 minutes, l'absorption du mélange gazeux est presque complète. Nous faisons enfin arriver dans la cloche une nouvelle quantité d'un mélange de 1^{vol} d'hydrogène et de 2^{vol} d'oxyde de carbone. Il est facile, en 2 heures, de faire absorber ainsi 200^{cm^3} à 250^{cm^3} de gaz.

Lorsque l'expérience est terminée, on laisse refroidir la cloche courbe, on enlève le mercure, puis on retire la nacelle et l'on voit qu'au-dessus du métal alcalin, il s'est formé un mélange de carbone et d'aiguilles cristallines renfermant plus ou moins d'hydrure de potassium. En reprenant par l'eau le résidu, puis en filtrant, on obtient un liquide qui présente tous les caractères mentionnés plus haut du formiate de potassium. Ce liquide ne renferme pas d'oxalate.

Cette formation de formiate alcalin est toujours accompagnée d'un dépôt de charbon. Elle est représentée par l'égalité suivante :

$$2CO + KH = HCOOK + C.$$

Ces expériences ont pu être répétées avec l'hydrure de

sodium. Elles fournissent donc une méthode nouvelle de synthèse de l'acide formique qui vient s'ajouter à celles que l'on connaissait déjà et, en particulier, à la fixation remarquable de l'oxyde de carbone par la potasse, indiquée, dès 1855, par M. Berthelot [1].

ACTION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX SUR LES HYDRURES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX. SYNTHÈSE DES HYDROSULFITES.

Schœnbein avait remarqué qu'une solution aqueuse d'acide sulfureux produit, au contact du zinc, un liquide qui possède la propriété curieuse de décolorer l'indigo et la teinture de tournesol [2]. En 1869, Schützenberger [3], dans un très intéressant Mémoire, a démontré qu'il se produisait, dans ces conditions, un sel de zinc d'un nouvel acide du soufre auquel il donna le nom d'*acide hydrosulfureux*.

Schützenberger, en étudiant cette réaction, a préparé un sel bien cristallisé, l'hydrosulfite de sodium, auquel il assigna la formule

$$SO^2NaH + H^2O,$$

formule correspondant à l'acide SO^2H^2.

D'après ce savant, cet acide se produisait suivant les réactions

$$SO^2 + H^2O + Zn = SO^3Zn + H^2,$$
$$SO^2 + H^2 = SO^2H^2.$$

En 1880, M. Bernthsen [4], ayant repris l'étude de

---

[1] BERTHELOT, *Transformation de l'oxyde de carbone en acide formique* (*Comptes rendus*, t. XLI, 1855, p. 355, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLVI, p. 477).

[2] SCHŒNBEIN, *Journal für praktische Chemie*, t. LXI, p. 193.

[3] SCHÜTZENBERGER, *Sur un nouvel acide du soufre* (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 196, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XX, p. 351).

[4] BERNTHSEN, *Beritche*, t. XIII, p. 2277, et *Ann. der Chem.*, t. CCVIII, p. 142 et t. CCXI, p. 285.

cette question, émit des doutes sur la formule de l'hydrosulfite de sodium. Schützenberger répondit par la publication de nouvelles analyses et maintint ses conclusions ([1]). Après avoir poursuivi ses expériences, M. Bernthsen ([2]) donna, comme formule du sel de sodium de ce nouvel acide, $NaSO^2$, ou plutôt, en doublant la formule, $Na^2S^2O^4$.

A propos de cette discussion, différents auteurs entreprirent des recherches sur ce sujet. M. Grossmann ([3]), puis M. Prud'homme ([4]) admirent la formule de Schützenberger.

MM. Bernthsen et Bazlen reprirent ensuite l'étude de la préparation de l'hydrosulfite de sodium et, par une heureuse modification (addition d'une quantité d'acide sulfureux libre, égale à la moitié de celle que renferme le bisulfite), ils obtinrent ce sel en abondance, sous forme de très beaux cristaux. Après en avoir fait une analyse exacte, ils ont maintenu la formule indiquée précédemment par M. Bernthsen ([5]).

Récemment, en 1899, M. Arnold Nabl, poursuivant une idée indiquée par Schützenberger dans son Mémoire publié aux *Annales de Chimie et de Physique*, a préparé l'hydrosulfite de zinc par l'action de l'anhydride sulfureux en solution dans l'alcool sur la poussière de zinc. L'analyse de cet hydrosulfite le conduisit à la formule ZnS^2O^4.

En résumé, cette discussion portait sur le choix à faire entre deux formules

$$Na^2S^2O^4 \quad \text{et} \quad Na^2H^2S^2O^4.$$

([1]) SCHÜTZENBERGER, *Sur l'hydrosulfite de soude* (*Comptes rendus*, t. XCII, 1881, p. 875).

([2]) BERNTHSEN, *Sur la composition de l'hydrosulfite de soude et de l'acide hydrosulfureux* (*Comptes rendus*, t. XCII, 1881, p. 74).

([3]) GROSSMANN, *Journ. of the Soc. of Chem. indust.*, 1898, p. 1109 et 1899, p. 452.

([4]) PRUD'HOMME, *Bull. Soc. de Mulhouse*, 1899, p. 216.

([5]) BERNTHSEN et BAZLEN, *Berichte*, t. XXXIII, 1900, p. 126.

Ce choix, du reste, est assez difficile à établir au moyen d'une analyse, par suite du poids peu élevé d'une molécule d'hydrogène.

Nous avons pensé que les réactions nouvelles, présentées par les hydrures alcalins, pourraient nous aider à résoudre cette question, en nous appuyant non plus sur le poids de l'hydrogène, mais sur son volume. Toutes les réactions dans lesquelles l'hydrogène peut être mesuré en volume prennent de suite une exactitude très grande.

Nous venons de démontrer que l'anhydride carbonique se fixait, à la température ordinaire, sur les hydrures alcalins pour donner un formiate (1)

$$CO^2 + KH = HCO^2K.$$

Par analogie, nous avons fait réagir l'anhydride sulfureux sur l'hydrure de potassium.

A la température de — 74°, l'anhydride sulfureux ne réagit pas sur l'hydrure de potassium ou, du moins, si la réaction commence, elle est très vite limitée par la formation d'une couche mince de sel insoluble dans l'anhydride sulfureux liquide.

Lorsque l'on condense de l'anhydride sulfureux liquide dans un tube renfermant de l'hydrure de potassium à une température de — 40°, il se produit, après quelques instants de contact, une détonation violente. Cette explosion est accompagnée d'une flamme.

Pour modérer la réaction, nous avons fait arriver lentement un courant de gaz anhydride sulfureux sur l'hydrure de potassium, dans le tube même où ce composé avait été préparé. La combinaison se produit à la température ordinaire, l'hydrure s'échauffe beaucoup, souvent même devient incandescent. Si l'élévation de température n'a pas été trop grande, on démontre facilement qu'il s'est

(1) MOISSAN, *Sur une nouvelle synthèse de l'acide formique* (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 261).

formé dans ces conditions un mélange d'hydrosulfite, de sulfate et de sulfure alcalin. En opérant avec lenteur, on peut éviter la production du sulfate et du sulfure.

HYDROSULFITE DE POTASSIUM.

Préparation. — Pour obtenir cet hydrosulfite anhydre, on prend le tube de verre dans lequel l'hydrure de potassium a été préparé per le procédé que nous avons décrit précédemment ([1]), et l'on fait arriver dans ce tube l'anhydride sulfureux sous pression réduite ou à la pression atmosphérique, à la condition de l'avoir dilué dans son propre volume d'hydrogène. La réaction se poursuit alors lentement à la température ordinaire, avec un léger dégagement de chaleur, mais sans incandescence. La décomposition n'est complète qu'après 50 ou 60 heures environ.

On obtient ainsi un sel blanc qui, repris par une petite quantité d'eau exempte d'oxygène, fournit, par simple évaporation à l'abri de l'air, de fines aiguilles transparentes ou de petits cristaux aciculaires groupés en étoiles.

Propriétés. — Le sel formé par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'hydrure de potassium, dissous dans de l'eau bouillie saturée de gaz azote, puis acidulé par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, nous fournit, à l'abri de l'air, les réactions suivantes :

1° Réduction du sulfate de cuivre ammoniacal avec formation de cuivre et d'hydrure de cuivre à la température de + 30°.

2° Décoloration de l'indigo et de la teinture de tournesol. Ces solutions, par agitation avec l'air, reprennent à froid leur teinte primitive.

([1]) MOISSAN, *Préparation et propriétés de l'hydrure de potassium* (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 18). — *Préparation et propriétés de l'hydrure de sodium* (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 71).

3° Le chlorure mercurique est ramené à l'état de chlorure mercureux à froid, avec un faible dépôt gris de mercure métallique.

4° L'azotate d'argent, le chlorure d'or et le chlorure de platine sont réduits à la température ordinaire avec dépôt instantané de métal.

5° Avec une solution d'acide chlorhydrique au cinquième, la liqueur devient jaune sans dépôt de soufre.

6° Une solution de ce sel absorbe l'oxygène à froid avec rapidité.

7° Réduction instantanée du permanganate.

Toutes ces propriétés répondent bien à celles d'un hydrosulfite alcalin.

Synthèse et analyse. — Un tube de verre contenant de l'hydrure de potassium et rempli de gaz hydrogène est pesé. Puis on fait agir lentement le gaz sulfureux sous pression réduite pendant un temps suffisant pour que la réaction soit complète ([1]). Lorsque la réaction est terminée, on fait passer un courant d'hydrogène et l'on pèse le tube. L'augmentation du poids donne la quantité d'anhydride sulfureux fixé par l'hydrure en tenant compte de la perte d'hydrogène.

On lave ensuite le tube de verre à l'eau bouillie et, après l'avoir bien desséché, il est pesé de nouveau, plein d'hydrogène. On obtient ainsi par différence le poids de l'hydrure mis en réaction.

Après cette synthèse, on procède à l'analyse de la solution, qui est tout d'abord oxydée par l'acide azotique. Le soufre est dosé à l'état de sulfate de baryum et le potas-

---

([1]) Si la réaction n'est pas complète, on peut faire le vide dans le tube en verre après l'avoir pesé plein d'hydrogène, puis dissoudre lentement le sel dans l'eau. L'hydrure non attaqué fournit alors de l'hydrogène $KH + H^2O = KOH + H^2$. Au moyen du volume d'hydrogène dégagé on peut calculer le poids d'hydrure qui n'est pas entré en réaction.

sium sous forme de sulfate neutre. Nous avons obtenu les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	Théorie pour $K^2H^2S^2O^4$.	Théorie pour $K^2S^2O^4$.
S par synthèse..	31,17	31,13	»	30,77	31,07
K par synthèse..	37,77	37,93	»	37,50	37,86
S par analyse...	30,76	30,85	30,93	»	»
K par analyse...	38,51	38,49	»	»	»

Ces analyses rapprochent l'hydrosulfite préparé par synthèse de l'hydrosulfite de Bernthsen. Mais, pour qu'il ne reste aucun doute sur l'établissement de cette formule, il était indispensable de recueillir l'hydrogène qui devait se dégager dans la réaction. A cet effet, nous nous sommes assuré, tout d'abord, que, par l'action de l'anhydride sulfureux absolument sec sur l'hydrure de potassium, il se dégageait bien de l'hydrogène et que son volume était d'autant plus grand que le poids de l'hydrure mis en réaction était plus élevé.

Pour déterminer la réaction d'une façon complète, nous avons fait circuler, au moyen d'une trompe à mercure, un certain volume de gaz sulfureux au travers d'un tube de verre contenant un poids déterminé d'hydrure de potassium. Dans ce circuit, se trouvait une cloche à robinet de 80^{cm} de haut qui permettait, à un moment donné, d'isoler et de recueillir les gaz. La durée de l'expérience était comprise entre 36 et 60 heures. A la fin de l'expérience, le gaz, recueilli à la trompe, était porté sur la cuve à mercure, et l'excès d'anhydride sulfureux était absorbé par de la potasse. Le gaz restant était de l'hydrogène pur, ainsi que la combinaison eudiométrique l'a établi. De cette première partie de l'expérience, nous pouvons conclure que, dans la réaction lente de l'anhydride sulfureux sur l'hydrure de potassium, il se dégage un volume d'hydrogène sensiblement égal à la moitié du volume de

gaz sulfureux absorbé. La formule de M. Bernthsen se trouve ainsi complètement vérifiée.

Mais cette expérience a été exécutée d'une façon plus précise. Le tube à hydrure, après fixation de l'acide sulfureux, a été pesé à nouveau et nous a donné les résultats que nous indiquons ci-dessous :

Première expérience. — Anhydride sulfureux absorbé, $0^g,835$, soit 285^{cm^3}; hydrogène dégagé, 140^{cm^3} à $0°$ et à 760^{mm}; hydrure de potassium mis en réaction, $0^g,622$. D'après la quantité d'hydrure, l'anhydride absorbé aurait dû être de $0^g,8352$ et l'hydrogène dégagé 146^{cm^3} pour satisfaire à l'égalité

$$S^2O^4 + 2HK = K^2S^2O^4 + H^2.$$

Deuxième expérience. — Anhydride sulfureux absorbé, $0^g,376$, soit 129^{cm^3}; hydrogène dégagé, 63^{cm^3} à $0°$ et à 760^{mm}; hydrure mis en réaction, $0^g,2369$. D'après la quantité d'hydrure, l'anhydride absorbé aurait dû être $0^g,3789$ et l'hydrogène dégagé 66^{cm^3}.

Une *troisième expérience* a donné des résultats identiques : anhydride sulfureux absorbé, $1^g,157$, soit 395^{cm^3}; hydrogène dégagé 199^{cm^3} à $0°$ et à 760^{mm}; hydrure mis en réaction, $0^g,7145$. D'après la quantité d'hydrure, l'anhydride absorbé aurait dû être $1^g,1432$ et l'hydrogène dégagé $201^{cm^3},98$.

Hydrosulfite de sodium. — L'anhydride sulfureux réagit plus énergiquement sur l'hydrure de sodium que sur l'hydrure de potassium. Si l'on n'a pas soin de diluer l'anhydride sulfureux dans l'hydrogène, il se produit toujours une quantité notable de sulfure et de sulfate.

Lorsque l'on reprend par une petite quantité d'eau bouillie l'hydrosulfite de sodium anhydre, on obtient tout d'abord des prismes bien cristallisés ou des houppes soyeuses assez longues. On rencontre aussi dans la solution, lorsqu'elle est saturée, de petits prismes surmontés

de pyramides, mais le lendemain ces derniers ont disparu, et l'on ne trouve plus que des aiguilles répondant à la formule $Na^2S^2O^4, 2H^2O$. Ce sel présente toutes les réactions réductrices des hydrosulfites.

L'analyse, faite par la méthode que nous avons décrite précédemment, nous a donné les chiffres suivants :

	1.	2.	Théorie pour $Na^2H^2S^2O^4$.	Théorie pour $Na^2S^2O^4$.
S par synthèse......	36,65	36,68	36,36	36,73
Na par synthèse.....	26,23	26,29	26,14	26,44
S par analyse.......	36,66	36,61	»	»
Na par analyse......	26,96	27,00	»	»

Hydrosulfite de lithium. — L'hydrure de lithium réagit de même sur le gaz sulfureux, mais cette préparation est plus délicate que celle des hydrosulfites de potassium et de sodium. La réaction est très lente à la température ordinaire et l'on doit chauffer légèrement. Mais vers +50°, avec l'anhydride sulfureux, sous pression réduite, il commence déjà à se produire du sulfure de lithium.

La solution d'hydrosulfite de lithium décolore l'indigo, réduit le permanganate et les sels d'argent, d'or et de platine. Elle présente toutes les réactions des hydrosulfites. Cette synthèse de l'hydrosulfite de lithium se fait encore avec départ d'hydrogène.

Hydrosulfite de calcium. — La réaction est identique avec l'hydrure de calcium ; mais, pour qu'elle soit complète, il est indispensable de faire agir l'anhydride sulfureux, d'abord très lentement sous pression réduite, puis finalement d'augmenter la pression jusqu'à dépasser de 200^{mm} environ la pression atmosphérique.

L'hydrosulfite de calcium est soluble dans l'eau et possède toutes les propriétés réductrices des hydrosulfites.

Hydrosulfite de strontium. — Grâce à l'obligeance de M. Henri Gautier, qui a bien voulu préparer à notre inten-

tion quelques échantillons d'hydrure de strontium, nous avons pu obtenir cet hydrosulfite par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'hydrure. Il est utile de porter lentement l'hydrure jusqu'à la température de 70° et de le maintenir longtemps dans un courant d'anhydride sulfureux sous une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Le contenu du tube, repris par l'eau bouillie, saturée d'azote, nous a fourni une solution très réductrice. Elle décolorait immédiatement le sulfate d'indigo, qui reprenait ensuite sa teinte par simple oxydation à l'air. Elle réduisait aussi le sulfate de cuivre ammoniacal avec précipitation d'hydrure mélangé de cuivre.

Enfin, comme les solutions précédentes, elle réduisait le chlorure mercurique en chlorure mercureux et précipitait les métaux des solutions d'azotate d'argent, des sels d'or et de platine.

Cette synthèse de l'hydrosulfite de strontium par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'hydrure se produisait aussi avec mise en liberté d'hydrogène.

ACTION DE L'HYDRURE DE POTASSIUM SUR L'IODURE D'ÉTHYLE. NOUVELLE PRÉPARATION DE L'ÉTHANE.

Les hydrures alcalins peuvent être aussi employés comme hydrogénants dans les réactions de la Chimie minérale et de la Chimie organique. Ils peuvent agir de différentes façons ; nous donnerons, comme exemple, l'action de l'hydrure de potassium sur l'iodure d'éthyle.

Nous avons préparé dans un tube de verre 1^g environ d'hydrure de potassium, en chauffant vers 360° du potassium dans un courant d'hydrogène. Lorsque la réaction est terminée, on laisse refroidir le tube, on enlève les nacelles de fer qui renfermaient le métal alcalin, puis, sans arrêter le courant d'hydrogène, on fait glisser, en dessous de l'hydrure alcalin, une petite ampoule fermée

contenant de l'iodure d'éthyle pur et sec. Le tube est ensuite scellé à l'une de ses extrémités et l'on fait le vide dans le tube au moyen d'une trompe à mercure. On ferme enfin la partie supérieure par un trait de chalumeau.

Il suffit ensuite d'agiter légèrement le tube scellé pour casser la pointe de l'ampoule, et bientôt l'hydrure de potassium s'imbibe d'iodure d'éthyle. Aucune réaction ne se produit à froid. On porte le tube scellé dans un bain d'huile et on le maintient six heures à une température de 180° à 200°.

La partie inférieure du tube refroidi est ensuite plongée dans de l'air liquide. Le carbure d'hydrogène gazeux qui s'est produit et l'iodure d'éthyle prennent rapidement l'état solide. On engage alors la pointe du tube dans un tube épais de caoutchouc mis en communication avec une trompe, on fait le vide, on casse la pointe et l'on recueille sur le mercure 10^{cm^3} à 15^{cm^3} d'hydrogène qui n'est pas liquéfiable à la température d'ébullition de l'air liquide ([1]) et qui provient d'un commencement de dissociation de l'hydrure. Lorsque le vide est fait dans le tube scellé, on le laisse revenir lentement à une température de — 80° et l'on recueille à la trompe le gaz qui se dégage. Dans nos expériences, nous obtenions de 150^{cm^3} à 250^{cm^3} de gaz par tube scellé. En résumé, nous avons appliqué à une réaction de chimie organique la méthode de fractionnement ([2]) que nous avons décrite en novembre 1901.

Le gaz est transporté sur la cuve à mercure et il est traité par plusieurs centimètres cubes d'alcool bouilli pour entraîner la petite quantité de vapeurs d'iodure d'éthyle émise à la température de — 80°. Le gaz décanté est purifié des vapeurs d'alcool par de l'eau bouillie,

---

([1]) Ce procédé permet de séparer avec facilité l'hydrogène qui peut se produire dans les réactions de Chimie organique.

([2]) *Sur une nouvelle méthode de manipulation des gaz liquéfiés en tubes scellés* (*Comptes rendus,* t. CXXXIII, 1901, p. 768).

enfin séché pendant 24 heures au contact de fragments de chlorure de calcium fondu.

Après la réaction, l'iodure d'éthyle restant, si l'on a employé ce composé en excès, est complètement incolore; il n'y a pas eu d'iode mis en liberté. Il n'y a pas non plus de mise en liberté de carbone ou de produits de pyrogénation, car l'hydrure en excès et l'iodure de potassium formé restent blancs.

Le gaz que l'on obtient ainsi est de l'éthane pur. La réaction peut être représentée par l'égalité suivante :

$$C^2H^5I + KH = C^2H^6 + KI.$$

Pour démontrer que nous obtenions bien de l'éthane dans cette expérience, nous avons fait les réactions suivantes : ce gaz, qui possède une odeur éthérée, brûle dans un tube de petit diamètre avec une flamme bleue et dans une éprouvette plus large avec une flamme blanche peu éclairante. Il est insoluble dans l'eau, il n'est pas absorbé par le brome ou par l'acide sulfurique fumant.

Sa densité, déterminée au moyen de l'appareil de MM. H. Moissan et H. Gautier, a été trouvée égale à 1,041. La densité théorique serait 1,038 et la densité de l'éthane, déterminée par Kolb, était de 1,075.

Enfin, brûlé dans l'eudiomètre, il nous a donné exactement la composition de l'éthane. Nous indiquerons les analyses suivantes :

	1.	2.	3.	4.	5.
	cm^3	cm^3	cm^3	cm^3	cm^3
Gaz primitif......	2,2	1,35	2,3	1,95	1,63
Oxygène combiné.	8,1	4,65	8,25	6,90	6,00
CO^2 formé.......	4,4	2,60	4,60	3,85	3,3
Contraction......	5,7	3,7	5,95	5,00	4,35

Théoriquement, l'éthane brûlé par un excès d'oxygène, doit donner le double de son volume d'acide carbonique et produire une contraction de 55,55 pour 100, ce qui s'est trouvé réalisé dans toutes nos analyses.

Cette nouvelle méthode de préparation fournit donc du gaz éthane très pur.

Action de l'hydrure de potassium sur le chlorure de méthyle. — En prenant les mêmes précautions, nous avons pu faire réagir l'hydrure de potassium sur le chlorure de méthyle et préparer du gaz méthane

$$CH^3Cl + KH = CH^4 + KCl.$$

La réaction est identique à la précédente; seulement il faut chauffer un peu plus longtemps et diminuer le poids d'hydrure de potassium mis en réaction, parce que le méthane se comprime plus difficilement que l'éthane.

Le tube scellé, après avoir été chauffé 8 heures à $+ 180°$, était refroidi dans l'air liquide, et le fractionnement était poursuivi comme précédemment. En faisant le vide dans le tube, on enlevait une petite quantité d'hydrogèue, puis on recueillait le méthane qui était ensuite débarrassé des vapeurs de chlorure de méthyle par l'alcool bouilli, et des vapeurs d'alcool par l'eau bouillie.

Le gaz, séché sur du chlorure de calcium fondu, n'était pas absorbé par le brome, par l'acide sulfurique fumant, ni décomposé par une solution concentrée de permanganate. Additionné du double de son volume de chlore et mis au contact d'une flamme, il produisait de l'acide chlorhydrique et un dépôt de noir de fumée. Enfin, il donnait, par combustion avec l'oxygène, dans l'eudiomètre, son volume d'acide carbonique et une contraction très voisine de deux tiers.

	1.	2.
Gaz primitif............	2,25	1,8
Oxygène combiné.......	4,70	3,07
CO^2 formé.............	2,25	1,75
Contraction............	4,70	3,75

Les propriétés et l'analyse de ce gaz démontrent qu'il est formé de méthane pur.

En résumé, l'hydrure de potassium réagit sur l'iodure d'éthyle et le chlorure de méthyle en fixant de l'hydrogène sur ces composés et en enlevant l'iode ou le chlore sous forme de composé binaire, iodure ou chlorure alcalin. Cette réaction se fait en tube scellé entre 180° et 200° avec la plus grande régularité sans dépôt de charbon et sans mise en liberté d'iode ou de chlore.

Action du cyanogène. — En faisant arriver un courant de gaz cyanogène sec sur un hydrure alcalin, à la température ordinaire, une réaction énergique se produit de suite. Il se forme du cyanure de potassium et de l'acide cyanhydrique

$$C^2Az^2 + KH = CAzK + CAzH.$$

L'hydrure est disposé dans un tube de verre horizontal et, si l'on fait passer le gaz dans un petit barboteur contenant de l'eau distillée, il est facile de démontrer la présence de l'acide cyanhydrique par la réaction de l'azotate d'argent et par celle du bleu de Prusse. De plus, la formation du cyanure de potassium dans le tube peut être démontrée avec facilité. Enfin, les dosages du cyanogène dans le cyanure alcalin et dans l'acide cyanhydrique établissent l'égalité précédente.

Action de l'acétylène. — Le gaz acétylène réagit à la température ordinaire sur l'hydrure de potassium ou de sodium et, lorsque ces derniers sont en fines aiguilles, la réaction est assez violente pour produire des phénomènes de décomposition avec dépôt de charbon. Si, au contraire, l'hydrure est moins poreux ou, si le gaz acétylène agit sous pression réduite, la combinaison se produit plus lentement et suit dès lors une marche régulière. Il se forme un composé de carbure et d'acétylène en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène

$$2C^2H^2 + 2KH = C^2K^2, C^2H^2 + 2H^2.$$

Cette égalité est facile à vérifier par le volume d'hydrogène dégagé et par l'augmentation de poids du tube à hydrure.

La réaction de l'acétylène sur les hydrures de rubidium et de cæsium est plus énergique encore que les précédentes. Il faut refroidir légèrement le tube à hydrure pour que la décomposition soit modérée.

Comme nous venons de le faire remarquer, l'état physique de l'hydrure intervient dans la réaction et, parfois, il faudra chauffer légèrement pour la déterminer.

Cette réaction est importante, parce qu'elle nous permet de passer facilement des hydrures aux carbures. En effet, lorsque nous avons obtenu l'acétylure acétylénique C^2K^2, C^2H^2, il suffit de chauffer légèrement ce dernier pour lui enlever l'acétylène et il reste le carbure de potassium C^2K^2.

En partant des hydrures de cæsium, de rubidium, de potassium, de sodium, de lithium et de calcium, nous obtenons les carbures correspondants.

Nous verrons, dans un autre Mémoire, qu'une trace d'eau peut abaisser la température de la combinaison, de même que pour la synthèse des formiates alcalins.

Ces dernières réactions se produisent avec facilité. Il ne faut pas oublier cependant que les hydrures sont assez dangereux à manier et qu'ils fournissent souvent des réactions violentes. Lorsque, dans ces recherches, nous avons fait réagir les hydrures sur les composés chlorés des métalloïdes, nous avons eu de nombreuses explosions.

SUR LA NON-CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES HYDRURES MÉTALLIQUES.

Nous avons condensé dans un tube de verre une couche épaisse et parfaitement blanche d'hydrure cristallisé de potassium. Le poids de cet hydrure, répandu sur 5^{cm} de longueur, était supérieur à 1^{g}. Deux fils de platine avaient

été disposés au préalable au travers du tube de verre perpendiculairement à son axe. Le tube à hydrure plein d'hydrogène avait été scellé aussitôt préparé et le composé n'avait eu aucun contact avec l'air atmosphérique.

Nous avons mis alors les deux fils métalliques en communication avec les conducteurs électriques d'un pont de Wheatstone et nous avons reconnu que cet hydrure de potassium ne conduisait aucunement le courant électrique.

Cette expérience a été répétée avec l'hydrure de sodium, l'hydrure de rubidium et l'hydrure de cæsium. Les résultats ont été identiques; tous ces hydrures ne conduisent pas le courant.

On pourrait objecter que l'hydrure ainsi tassé sur le tube, par condensation, est formé de petits cristaux séparés ne permettant pas le passage du courant. Il en est ainsi dans le tube contenant des poudres métalliques grossières dont la surface est plus ou moins recouverte d'oxyde et de matières grasses. Mais nous ferons remarquer que, regardée au microscope, la couche d'hydrure de potassium formait une masse absolument homogène et d'une continuité parfaite.

Quoi qu'il en soit, nous avons alors préparé, par l'union directe du métal et de l'hydrogène, dans une nacelle de fer, de l'hydrure de calcium qui était fondu, transparent et homogène. Nous avons obtenu dans les mêmes conditions de l'hydrure de lithium. Dans ces deux préparations, nous avions pris soin que la transformation du métal en hydrure fût complète. En plaçant une de ces nacelles sur un circuit métallique relié à un galvanomètre, on peut appuyer fortement une surface métallique traversée par un courant sur cet hydrure fondu et rien ne passe au travers de l'hydrure.

Au contraire, si l'on touche le bord de la nacelle de fer avec le même conducteur, le courant passe aussitôt. Les

hydrures de calcium et de lithium fondus ne conduisent pas le courant. Nous ajouterons même que, s'ils n'attiraient pas si facilement l'humidité de l'air en se décomposant, ils pourraient servir de corps isolants.

Ces expériences conduisent à cette conclusion : que l'hydrogène n'est pas comparable aux métaux, et que les hydrures métalliques ne peuvent être assimilés à des alliages définis dont ils n'ont ni l'aspect ni les propriétés. Du reste, la liquéfaction de l'hydrogène, par M. Dewar, a établi que ce corps se rapproche plutôt de l'oxygène ou de l'azote que du mercure, du cæsium ou du gallium. De plus, cet hydrogène liquéfié, de même que les hydrures métalliques, ne conduit pas le courant électrique. M. Dewar l'a établi d'une façon très nette.

Dans les combinaisons dont nous venons de parler, l'hydrogène s'éloigne beaucoup des métaux et se rapproche nettement des métalloïdes.

Conclusions. — En résumé, les hydrures de cæsium et de rubidium peuvent être obtenus avec facilité, sous forme de cristaux transparents, dans les mêmes conditions que les hydrures de potassium et de sodium.

Tous les hydrures alcalins et alcalino-terreux sont des réducteurs énergiques; ils décomposent l'eau à froid avec dégagement d'hydrogène

$$RH + H^2O = ROH + H^2.$$

Ils décomposent de même les hydracides

$$RH + HCl = RCl + H^2,$$

l'acide formique

$$RH + HCO.OH = HCO.OR + H^2,$$

le gaz ammoniac

$$RH + AzH^3 = AzH^2R + H^2.$$

Chauffés très légèrement en présence d'anhydride carbonique, ils fournissent un formiate alcalin

$$RH + CO^2 = HCO.OK$$

et, par une légère élévation de température, ils donnent un mélange de formiate et d'oxalate

$$2KH + 2CO^2 = C^2O^4K^2 + H^2.$$

De même, un hydrure alcalin, chauffé dans une atmosphère d'oxyde de carbone, se recouvre d'un léger dépôt de charbon et se transforme partiellement en formiate

$$2CO + KH = HCO.OK + C.$$

L'anhydride sulfureux réagit à la température ordinaire et, dans certaines conditions de pression, sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux, et fournit des hydrosulfites anhydres.

Cette synthèse se produit avec départ d'hydrogène et d'après l'égalité suivante :

$$2RH + 2SO^2 = R^2S^2O^4 + H^2.$$

Tous ces hydrosulfites sont solubles dans l'eau, possèdent des propriétés réductrices énergiques, identiques à celles qui ont été indiquées par Schützenberger pour l'hydrosulfite hydraté de sodium. Tous se forment par l'union directe de l'anhydride sulfureux et de l'hydrure métallique avec départ d'hydrogène. Les synthèses de ces composés anhydres vérifient bien la formule indiquée par M. Bernthsen pour l'hydrosulfite hydraté de sodium.

Nous avons préparé par cette méthode les hydrosulfites de cæsium, de rubidium, de potassium, de sodium, de lithium, de calcium et de strontium.

Les hydrures alcalins réagissent avec facilité au-dessus de 150° sur certains composés organiques iodés. Ils four-

nissent l'éthane pur avec l'iodure d'éthyle

$$RH + C^2H^5I = C^2H^6 + RI,$$

le méthane avec le chlorure de méthyle

$$RH + CH^3Cl = CH^4 + RCl.$$

Au contact du gaz cyanogène à froid, les hydrures alcalins donnent un cyanure et de l'acide cyanhydrique

$$RH + C^2Az^2 = CAzR + CAzH.$$

Ils fournissent, avec l'acétylène à la température ordinaire, des acétylures acétyléniques identiques à ceux que nous avons préparés antérieurement par l'action du gaz acétylène sur les métaux ammoniums en solution dans l'ammoniac liquéfié (1)

$$2RH + 2C^2H^2 = C^2R^2, C^2H^2 + 2H^2.$$

Cette réaction est intéressante parce qu'elle permet de passer des hydrures aux carbures. En effet, le composé C^2R^2, C^2H^2, légèrement chauffé, abandonne du gaz acétylène et laisse un résidu de carbure C^2R^2.

Enfin, nous avons démontré que les hydrures alcalins et alcalino-terreux ne conduisaient pas l'électricité et ne pouvaient être comparés à des alliages. Par conséquent, dans ces combinaisons, l'hydrogène se saurait être assimilé à un métal.

(1) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 591.

ACTION D'UNE TRACE D'EAU SUR LA DÉCOMPOSITION DES HYDRURES ALCALINS PAR L'ANHYDRIDE CARBONIQUE ET L'ACÉTYLÈNE.

PAR M. HENRI MOISSAN.

En 1899, nous avons démontré que si, au contact du verre, un volume assez grand de gaz fluor renfermait une trace d'acide fluorhydrique, cet acide attaquait le silicate, fournissait une petite quantité d'eau, et cette dernière, détruite par le fluor, reproduisait de l'acide fluorhydrique qui poursuivait ainsi son action décomposante. Dès lors, une très faible quantité d'acide fluorhydrique pouvait déterminer la combinaison totale d'un grand excès du fluor avec le silicium et les alcalis du verre. Nous avons établi ensuite que ce fluor, exempt d'acide fluorhydrique, n'attaquait plus le verre dans l'espace de quelques heures ou de quelques jours même à la température de 100° (1).

Cette étude de l'action d'une trace d'impureté sur la combinaison a été reprise à propos de l'union directe de l'anhydride carbonique et de l'hydrure de potassium, réaction qui se fait à la température ordinaire et qui fournit un formiate alcalin (2).

COMBINAISON DES HYDRURES ALCALINS ET DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE.

Nous avons remarqué que, dans nos premières expériences, tantôt l'hydrure de potassium se combinait à

---

(1) H. MOISSAN, *Action de l'acide fluorhydrique et du fluor sur le verre* (*Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1899; p. 799).

(2) H. MOISSAN, *Sur une nouvelle synthèse de l'acide formique* (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 136).

l'anhydride carbonique avec incandescence, et que tantôt, au contraire, la combinaison se produisait plus lentement et avec un dégagement de chaleur modéré. De plus, si l'on fait passer un courant d'anhydride carbonique simplement desséché par du chlorure de calcium dans deux tubes à hydrure disposés à la suite l'un de l'autre, la production du formiate ne se fait que dans le premier tube.

L'état physique de l'hydrure, que l'on put obtenir en cristaux très fins ou en masse plus ou moins poreuse, peut intervenir pour modifier le dégagement de la chaleur dû à la réaction. Mais, si nous préparons cet hydrure dans des conditions identiques, conditions que nous avons indiquées précédemment, on reconnaît bientôt que des traces d'humidité peuvent exercer une influence très grande sur la marche de la réaction.

Nous avons commencé par faire réagir du gaz carbonique aussi exempt d'humidité que possible, sur l'hydrure de potassium.

L'hydrogène qui servait à préparer l'hydrure était obtenu par la décomposition de l'acide sulfurique étendu au moyen de zinc purifié. Le gaz, après avoir traversé un tube de cuivre porté au rouge, était séché par de la potasse fraîchement fondue, puis par son passage dans de longs tubes remplis de fils tassés et brillants de sodium. Le gaz carbonique était séché, lui aussi, par de la potasse fondue et par des fils de sodium bien brillants. Les gaz ainsi préparés ne donnaient pas trace de fumée au contact du fluorure de bore.

Dans un certain nombre d'expériences, nous avons desséché les gaz en les faisant passer lentement dans trois tubes à boules [1] entourés d'air liquide à -180°. Dès

[1] MOISSAN, *Description d'un nouvel appareil pour la préparation des gaz purs* (*Comptes rendus*, t. CXXXVII, 1903, p. 363).

lors, ces gaz ne réagissaient plus sur les hydrures, de même que ceux qui étaient restés au contact de fils de sodium bien brillants.

Dans ces expériences, la difficulté réside surtout dans la dessiccation complète des appareils de verre dans lesquels doivent se faire les réactions. Nous avons toujours banni l'emploi du caoutchouc, qu'il est impossible de sécher, ainsi que celui des robinets. Nous avons remplacé ces derniers par des tubes en Y dans lesquels on pouvait faire monter ou descendre du mercure bien sec, au moyen d'un petit réservoir réuni à la base du tube par un tube épais de caoutchouc noir. Lorsque le mercure se trouve dans les deux branches inclinées, le courant gazeux est arrêté; au contraire, lorsqu'il s'abaisse dans le tube vertical, le gaz peut passer. Les différentes parties de l'appareil étaient réunies au moyen de gomme laque par des tubes de plomb en spirales, ce qui permettait une certaine mobilité.

Les tubes qui devaient renfermer l'hydrure étaient en verre de Bohême; ils avaient été nettoyés avec le plus grand soin par l'acide sulfurique, par un mélange d'acides sulfurique et chromique, et enfin par de l'eau récemment distillée, de façon à détruire toutes les poussières qui adhéraient à leur surface interne. Nous avons employé, pour ces essais, différentes espèces de verre : Bohême, Iéna ou verre ordinaire à base de soude. La nature du verre n'a changé en rien les résultats, à la condition que tous ces verres aient été longuement desséchés avec beaucoup de soin. Nous rappellerons que, dans les curieuses expériences de M. Brereton Baker [1], sur la non-combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène au rouge sombre, le verre d'Iéna seul avait pu être utilisé.

---

[1] BRERETON BAKER, *The union of hydrogen and oxygen* (*Journal of the Chemical Society*, Vol. LXXXI, 1902, p. 400).

Dans certaines de nos expériences, après un dégagement continu de gaz sec, nous avons même été jusqu'à faire le vide pendant deux jours dans l'appareil porté à 130°, de façon à enlever les dernières traces d'humidité dont sont imprégnées les couches plus ou moins profondes du verre.

Dans ces conditions, en variant du reste la forme de ces expériences, nous avons pu préparer, dans un tube de verre horizontal traversé par un courant d'hydrogène sec, un hydrure de potassium d'état physique à peu près constant. Au moyen d'un fort aimant, on entraîne la nacelle qui contient l'excès de métal alcalin à l'extrémité du tube. Puis on laisse refroidir le tube à hydrure, on arrête le courant d'hydrogène et l'on fait arriver le gaz acide carbonique sec. En l'absence de vapeur d'eau, il n'y a pas de combinaison à la température ordinaire entre l'anhydride carbonique et l'hydrure de potassium. Nous avons maintenu pendant plusieurs jours les deux corps en présence sans qu'aucune réaction visible ne se produise.

Si l'on élève alors lentement, au moyen d'un bain-marie, la température du tube à hydrure rempli d'acide carbonique, on voit se produire un changement brusque à + 54°. La surface de l'hydrure, qui était complètement blanche, fonce aussitôt, devient jaune, et les pointements de quelques cristaux prennent même une teinte foncée. En même temps, si l'on opère dans une salle peu éclairée, on voit une petite flamme peu visible courir à la surface de l'hydrure.

Cette expérience a été répétée bien des fois et toujours nous avons constaté que la combinaison se produisait à cette température de + 54°.

Nous avons recherché alors à reconnaître quelle était la quantité d'eau nécessaire pour déterminer cette réaction à la température ordinaire. A cet effet, nous avons disposé un appareil monté avec toutes les précautions que

nous avons indiquées précédemment, dans lequel le courant d'acide carbonique sec pouvait, à un certain moment, traverser un tube en U contenant une petite quantité d'eau solide maintenue à une température déterminée. Dans ces conditions, l'anhydride carbonique se mélangeait à la quantité de vapeur d'eau correspondant à la tension de la glace pour cette température.

Nous avons reconnu alors que, à la température de — 20°, la glace fournissait une quantité de vapeur d'eau bien suffisante pour déterminer l'union directe de l'anhydride carbonique et de l'hydrure; mais nous avons reconnu aussi que cette température était loin d'être un minimum, car les tubes de plomb, et surtout les tubes de verre, quand ils sont privés d'humidité par le passage prolongé d'un courant de gaz sec, retenaient les traces de vapeur d'eau introduites dans notre acide carbonique.

L'avidité du verre sec pour l'humidité est si grande qu'il faut plusieurs heures pour que l'anhydride carbonique plus ou moins saturé d'eau à — 20° arrive humide au contact de l'hydrure et, dans ces conditions, les expériences ne sont plus comparables. Nous n'étions jamais assuré que le gaz se fût saturé d'humidité à la température de l'expérience.

Nous avons alors changé notre mode d'expérimentation. On disposait à une extrémité du tube, dans lequel on devait préparer l'hydrure, une petite ampoule scellée contenant du mercure et une quantité d'eau dont le poids a varié de 3^{mg} à $\frac{1}{5}$ de milligramme. Le tube était séché comme d'habitude par le courant d'hydrogène sec. L'hydrure était ensuite obtenu. La nacelle de fer, renfermant l'excès de potassium, était conduite avec un fort aimant à l'autre extrémité du tube. Nous faisions arriver alors le courant d'acide carbonique sec, puis on scellait le tube de verre de façon à enfermer l'ampoule contenant l'eau, l'hydrure et l'acide carbonique sec. Aucune réaction ne s'était pro-

duite même après plusieurs jours. Nous avons alors refroidi l'extrémité inférieure de cet appareil dans l'oxygène liquide à — 182°, 5 et, par une légère secousse, nous avons brisé l'ampoule contenant l'eau et le mercure solide. Le mercure qu'elle contenait servait de marteau intérieur. Dans ces conditions, l'eau et l'acide carbonique sont solides, aucune combinaison ne se produit.

Nous avons ensuite placé l'extrémité du tube dans un mélange moins froid, à — 90°; l'hydrure ne s'échauffait pas et ne se colorait pas. Mais, aussitôt que la température atteint — 85°, la neige d'acide carbonique reprend rapidement l'état gazeux, et la combinaison de l'hydrure et de l'acide carbonique se produit avec un dégagement de chaleur très notable. Cette expérience a été répétée un grand nombre de fois; les résultats ont toujours été semblables.

Par contre, lorsque la même expérience est faite sans briser l'ampoule qui contient l'eau, on peut solidifier l'acide carbonique et lui laisser reprendre plus ou moins vite l'état gazeux, sans jamais reproduire la combinaison. Par conséquent, la quantité d'eau correspondant à la tension de la glace à — 85° est suffisante pour produire la combinaison de l'hydrure de potassium et de l'acide carbonique.

Nous ajouterons que, par des expériences directes, nous nous sommes assuré que cette quantité d'eau est bien inférieure à $\frac{1}{5}$ de milligramme pour un tube d'environ 50^{cm^3}.

Au moyen de ces tubes scellés renfermant l'hydrure de potassium et l'anhydride carbonique sec, nous avons aussi reconnu que, même après deux années, aucune réaction ne s'était produite ([1]). Il ne semble donc pas y avoir, dans ce phénomène, de réaction lente qui précède la combinaison totale.

([1]) Nos tubes contenaient de 50^{cm^3} à 60^{cm^3} d'acide carbonique et de $0^{g},5$ à 1^{g} d'hydrure.

L'étude de cette réaction a été poursuivie avec les hydrures de sodium, de rubidium et de cæsium, et nous avons reconnu de même que ces hydrures ne s'unissent pas, à la température ordinaire, à l'anhydride carbonique parfaitement desséché, mais que la combinaison est immédiate en présence d'une trace d'eau.

Ces expériences ont été répétées dans les mêmes conditions avec des traces d'acide chlorhydrique et des traces de gaz ammoniac, sans que ces impuretés aient suffi pour produire la combinaison de l'hydrure de potassium et de l'acide carbonique.

Nous avons, dans cette synthèse des formiates alcalins, un exemple du rôle que peut jouer une très petite quantité d'eau dans une réaction. Nous avons établi expérimentalement que, de — 85° à + 54°, l'hydrure de potassium ne se combinait pas à l'acide carbonique gazeux absolument sec. Dans cet intervalle de température, la trace d'eau correspondant à la tension de vapeur de la glace à — 85° suffit pour déterminer la réaction, grâce à la chaleur qu'elle dégage par la décomposition violente d'une très petite quantité d'hydrure alcalin. Dès que la réaction est allumée en un point, elle produit assez de chaleur pour se continuer et rapidement elle devient totale. Dans nos expériences sur la combinaison brusque de l'acide carbonique et de l'hydrure, l'influence de cette trace d'eau est seule importante, l'influence de la variation de température entre — 85° et + 54° est nulle.

COMBINAISON DES HYDRURES ALCALINS ET DE L'ACÉTYLÈNE.

Nous avons étendu ces recherches à une autre réaction, celle de l'acétylène sur les hydrures alcalins, réaction que nous avons indiquée précédemment [1].

---

(1) H. MOISSAN, *Préparation des carbures et des acétylures acétyléniques par l'action du gaz acétylène sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux* (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 1522).

Nous avons démontré que, à la température ordinaire, sous pression réduite, le gaz acétylène réagissait sur les hydrures avec dégagement d'hydrogène et formation d'acétylure acétylénique :

$$2KH + 2C^2K^2 = C^2K^2, C^2H^2 + H^2.$$

Nous rappellerons que nous avons déjà préparé ces composés par l'action du gaz acétylène sur les métaux ammoniums en solution dans l'ammoniac liquéfié.

Si l'on fait arriver le gaz acétylène sur l'hydrure de potassium ou l'hydrure de sodium à la pression ordinaire, la réaction est assez violente, et, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène, la surface de l'hydrure devient noire, charbonne, et parfois même il se produit une légère incandescence. Le dégagement de chaleur est en effet très grand, et dès lors interviennent les phénomènes de polymérisation.

Le gaz acétylène, employé dans l'expérience précédente, avait été desséché simplement au moyen d'un tube en U rempli de fragments de potasse. Au contraire, si le gaz acétylène est desséché, en employant les précautions indiquées au début de ce Mémoire, le résultat de l'expérience est tout autre.

Le gaz acétylène, préparé par décomposition du carbure de calcium pur au contact d'un grand excès d'eau bouillie, a été desséché tout d'abord par de la potasse, puis conservé pendant 2 jours dans une cloche à robinet en présence de potasse refondue avec soin au creuset d'argent. Cette cloche est réunie par un tube de plomb avec un premier tube dessiccateur rempli de bâtons d'acide métaphosphorique vitreux auquel fait suite le tube à hydrure alcalin; les joints ont été faits à la gomme laque, et tout l'appareil séché complètement ainsi que nous l'avons établi dans nos précédentes expériences.

Le vide a été maintenu dans cet appareil au moyen

d'une trompe à mercure, et, après 48 heures, en tournant lentement le robinet de la petite cloche de verre contenant l'acétylène, on laissait arriver ce gaz au contact de l'hydrure de potassium.

En soulevant plus ou moins la cloche qui contient le gaz acétylène, on produit dans le tube à hydrure une tension qui peut être mesurée.

On étire ensuite et l'on soude l'extrémité effilée de ce tube; un volume déterminé de gaz acétylène sec se trouve au contact de l'hydrure. Aucune réaction ne se produit à la température ordinaire. On refroidit peu à peu une extrémité du tube dans de l'oxygène liquide. Le gaz acétylène se condense aussitôt sous forme d'une neige blanche; on retire le tube du vase qui contient l'oxygène liquide; l'acétylène reprend l'état gazeux, revient plus ou moins rapidement à la température ordinaire, sans produire aucune réaction.

On porte ensuite ce tube scellé dans un bain d'eau dont on élève très lentement la température. On remarque alors qu'une réaction vive se produit, avec incandescence et mise en liberté de carbone qui noircit l'hydrure, à la température de $+42°$. L'expérience a été répétée plusieurs fois et a toujours donné les mêmes résultats. Entre $-80°$ et $+42°$, l'hydrure n'exerce aucune réaction sur le gaz acétylène sec.

Nous préparons maintenant un tube scellé renfermant l'hydrure et l'acétylène, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, et nous disposons au préalable, dans ce tube de verre, une petite ampoule contenant quelques milligrammes d'eau et un peu de mercure qui n'agira que par son poids. L'ampoule restant fermée, nous vérifions une fois de plus que le gaz acétylène sec n'a pas d'action sur l'hydrure de potassium. Nous refroidissons l'extrémité inférieure du tube à $-60°$ et nous brisons l'ampoule. On laisse alors le tube se réchauffer lentement et, 1 ou 2 mi-

nutes plus tard, une réaction vive se produit en un point de l'hydrure avec mise en liberté de carbone, puis la décomposition s'étend rapidement à toute la surface du corps solide.

Dans cette expérience, on voit donc la réaction partir d'un point déterminé, puis se propager rapidement de proche en proche et gagner la totalité de l'hydrure.

Ces expériences ont été variées de bien des façons et nous ont sans cesse donné les mêmes résultats. En plaçant, par exemple, entre le tube à hydrure et la trompe à mercure, un tube en caoutchouc qui avait été desséché au préalable par un courant d'air sec, on remarque que le gaz acétylène qui a traversé le tube en caoutchouc réagit toujours sur l'hydrure de potassium à la température ordinaire. En effet, la dessiccation du caoutchouc est illusoire et il renferme toujours des quantités variables d'humidité.

Dans une autre expérience, faite avec un tube scellé, contenant de l'acétylène sec, de l'hydrure de potassium et une ampoule renfermant 3^{mg} d'eau, nous avons remarqué le phénomène suivant : on a cassé l'ampoule lorsque le bas du tube était à — 80°; mais, par suite du mouvement imprimé au tube, une petite quantité d'hydrure était tombée à la partie inférieure, au contact des 3^{mg} de glace. Nous avons laissé ensuite s'élever lentement la température et nous avons été surpris de voir qu'aucune réaction ne se déclarait entre le gaz acétylène et l'hydrure de potassium. L'hydrure avait gardé sa couleur blanche, aucun dégagement de chaleur ne s'était produit; mais lorsque, après quelques heures, nous avons agité le tube et que les fragments de verre de l'ampoule sont venus érafler la surface de l'hydrure alcalin, une réaction vive s'est déclarée dans toute la masse, accompagnée même d'une incandescence.

L'explication de cette expérience est des plus simples.

Au fur et à mesure que la température de la glace s'était élevée, la vapeur d'eau avait été absorbée par l'hydrure tombé au fond du tube, de telle sorte qu'il s'était formé de la potasse à peine hydratée. La tension de vapeur de ce nouveau composé avait été suffisante pour produire à la surface de l'hydrure une couche uniforme d'acétylure acétylénique tellement mince qu'aucun point de l'hydrure n'avait atteint la température de + 42°.

Mais, aussitôt que les fragments de verre avaient déchiré cette couche protectrice, la trace d'eau que renfermait l'acétylène avait déterminé la transformation complète de l'hydrure.

Nous avons cité cette expérience parce qu'elle démontre bien l'influence de l'état physique des corps dans les réactions et qu'elle fait comprendre aussi la délicatesse de ces recherches.

Dans cette nouvelle série d'expériences, la vitesse de réaction de l'hydrure sur l'acétylène renfermant une trace d'humidité est moins grande que pour l'anhydride carbonique dans les mêmes conditions.

Ces nouvelles expériences établissent quelle peut être l'action d'une trace d'eau sur une réaction chimique.

Le gaz acétylène sec ne réagit sur l'hydrure de potassium qu'à la température de + 42°. Si le gaz contient une trace d'eau, cette dernière modifie les conditions de la réaction qui peut se produire dès lors à la température ordinaire. Nous attribuons, ici encore, ce changement au dégagement de chaleur qui, une fois commencé en un point, détermine une élévation de température, et cette dernière amène l'hydrure à + 42° et produit ensuite une combinaison totale.

RECHERCHES SUR LE SESQUIOXYDE DE FER;

Par M. P. NICOLARDOT.

INTRODUCTION.

L'oxyde ferrique normal devrait être blanc puisque la plupart des sels ferriques cristallisés sont blancs ou à peine colorés. On peut l'observer sous cette forme pendant quelques instants, en versant dans l'ammoniaque froide quelques gouttes d'une solution ferrique concentrée et récente; en fait $Fe^2(OH)^6$ n'a jamais été isolé. Le sesquioxyde ferrique, gélatineux, se modifie très vite. Il se dissout de moins en moins facilement dans les acides étendus. Après calcination, sa transformation est plus profonde encore. Les solutions ferriques changent, elles aussi, avec le temps, par l'action de la chaleur, de la dilution ou sous l'influence des bases. Elles laissent déposer des composés bruns, jaunes ou rouges ou se colorent de manières diverses. A côté des sels ferriques, existent des solutions aux propriétés plus étranges encore, dont les constituants ne sont pas révélés par leurs réactifs ordinaires. Obtenues pour la première fois par M. Béchamp (1), elles ont permis à Graham de préparer par dialyse un composé brun foncé, très pauvre en chlore, considéré par ce savant comme de l'oxyde ferrique soluble. Quelques années auparavant, Péan de Saint-Gilles (2), en étudiant l'action de l'eau bouillante sur le sesquioxyde de fer, avait cru l'amener à l'état de modification rouge soluble. Les mémoires de ces trois savants sont, sur ce sujet, les plus importants, et les recherches ultérieures que je

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LVII, 1859, p. 296.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLVI, 1856, p. 47.

rappellerai brièvement n'ont apporté aucun fait nouveau. M. Béchamp s'est approché le plus près de la vérité. Pour lui, le sesquioxyde de fer, en se dissolvant dans le chlorure ou le bromure ferrique, forme de véritables combinaisons où le fer et le chlore sont dissimulés. Ces combinaisons *complexes* dérivent, par condensation de l'oxyde ferrique, d'un premier terme nettement défini et sont des *oxychlorures basiques;* mais cette interprétation est en désaccord avec plusieurs faits, notamment avec leur très grande acidité.

Péan et Graham, au contraire, ayant, le premier, négligé de rechercher l'acide acétique retenu par l'oxyde rouge, le second, considéré le chlore retrouvé dans l'hydrate ferrique comme une impureté, ont regardé ces deux oxydes comme des formes *solubles* de l'oxyde de fer. L'originalité de leur conception, la grande autorité de leur nom et aussi la simplicité de leur hypothèse ont grandement contribué à rendre classiques leurs affirmations. Les solutions brunes ou rouges sont, pour ces savants, des mélanges de sel ferrique et d'oxydes ferriques solubles. Une troisième modification, jaune, considérée par tous comme insoluble, ne se rencontrait que dans des composés insolubles. L'existence de ces trois modifications permettait d'expliquer facilement les changements éprouvés par les solutions ferriques; quand elles s'altéraient en devenant brunes ou rouges, on attribuait leur modification à la formation de l'hydrate colloïdal soluble où de l'oxyde soluble de Péan et d'acide libre. Si un précipité jaune apparaissait, l'explication portait encore. M. Ostwald (¹) affirmait tout dernièrement que « les sels ferriques avec acides forts en solution aqueuse sont plus ou moins hydrolysés en acide libre et hydrate ferrique dissous ». M. Ostwald résumait ainsi l'opinion générale accréditée

(¹) *Wiss. Grundl. d. an. Chem.*, p. 166.

par les travaux de Tichborne (¹), Graham (²), Debray (³), Krecke (⁴). Des recherches nouvelles, celles de MM. Antony et Giglio (⁵), de M. Foussereau (⁶), de M. Goodwin (⁷) apportaient de nouveaux arguments en faveur de cette théorie. Les modifications éprouvées par l'oxyde étaient laissées dans l'ombre. Cette théorie si simple en apparence et qui paraît tout expliquer se heurte à une objection irréfutable, la précipitation des oxydes solubles de Graham et de Péan par les acides libres, par les solutions salines. Elle est fondée sur des observations un peu superficielles et des analyses incomplètes.

Les premiers, MM. Wyrouboff et Verneuil (⁸), dans un remarquable Mémoire sur les oxydes condensés des terres rares, ont montré que les phénomènes d'isomérie et de polymérisation successives présentés par les oxydes des terres rares n'étaient pas exceptionnels dans la Chimie minérale et ils rappelaient précisément les travaux de Scheurer-Kestner (⁹), Graham, Péan, les recherches de MM. Béchamp et Schlumberger (¹⁰). Pour eux les corps de Péan, de M. Béchamp étaient les chlorures d'oxyde ferrique condensé, ceux de Scheurer-Kestner en étaient les azotates. Ils rangeaient ces oxydes condensés en deux séries. Les *métaoxydes,* oxydes obtenus par voie humide, présentant deux degrés de polymérisation, tous deux susceptibles de se combiner aux acides et de former des sels acides et neutres rouge brun, très solubles et donnant une

(¹) *Proceedings of the Royal Academy,* 1871, p. 169.
(²) *Ann. de Chim. et de Phys.,* 3ᵉ série, t. LXV, 1862, p. 129.
(³) *Comptes rendus,* t. LXV, 1895, p. 1; t. LXVI, 1896, p. 293.
(⁴) *Archives néerlandaises,* t. VI, 1871, p. 193.
(⁵) *Gazz. Chim.,* t. XXVI, 1896, p. 293.
(⁶) *Ann. de Chim. et de Phys.,* 6ᵉ série, t. XI, 1887, p. 383.
(⁷) *Z. f. phys. Ch.,* 1896, p. 1.
(⁸) *Bull. Soc. Chim.,* t. XXI, 1899, p. 137.
(⁹) *Ann. de Chim. et de Phys.,* 3ᵉ série, t. LV, 1856, p. 337; t. LXV, 1862, p. 110.
(¹⁰) *Chem. Centr. B.,* t. I, 1895, p. 421.

solution parfaitement limpide. La dialyse produit une polymérisation de l'oxyde, mais ne transforme en aucun cas le sel en hydroxyde. Les *paraoxydes,* oxydes obtenus à température élevée inattaquables aux acides ou se combinant à eux en formant les sels acides rouges, solubles avec opalescence, de Péan de Saint-Gilles. La dialyse décompose ces sels avec perte de l'acide et formation d'hydroxyde rouge. Pour ces savants, les oxydes solubles de Graham et de Péan n'existent pas; ce sont des combinaisons d'oxydes condensés, de méta ou de paraoxydes. La condensation des oxydes n'est pas ici celle envisagée par Chevreul d'abord, puis par M. L. Henry ([1]). Ce ne sont point les oxydes $(Fe^2O^3)^x$, mais l'ensemble $[Fe^2(OH)^6]^x - yH^2O$ qui intervient dans la molécule. Guidé par leurs travaux et les bienveillants conseils de l'un d'eux, j'ai entrepris l'étude des isomères de l'hydrate ferrique à l'aide de l'analyse chimique. J'ai vérifié que les composés et les oxydes retirés par l'ammoniaque pouvaient être amenés à poids constant sur l'acide sulfurique à la pression ordinaire; j'ai déterminé la quantité d'eau retenue par le composé et son oxyde au fur et à mesure que l'acide était éliminé par dialyse, et mesuré la chaleur de combinaison de ces hydrates ferriques diversement condensés. A l'aide de mesures physico-chimiques, je me suis efforcé de confirmer les résultats fournis par la balance et le calorimètre. J'ai pu établir ainsi l'existence de combinaisons nouvelles et montrer que l'hydrate ferrique pouvait se présenter sous six formes au moins, se distinguant les unes des autres par leur teneur en eau et par un certain nombre de propriétés physiques ou chimiques.

Ces formes diverses dérivent du sesquioxyde normal ou

([1]) *Études de Chimie moléculaire* : 1re Partie, *Oxydes métalliques*. Bruxelles, 1879, p. 1-64.

de ses deux anhydrides de deux manières différentes. Les unes sont des polymères condensés avec perte d'eau, analogues aux acides pyro et méta, aux composés polyéthyléniques et de l'un des types suivants

$$[Fe^2(OH)^6]^m - nH^2O, \quad [Fe^2O(OH)^4]^m - nH^2O,$$
$$[Fe^2O^2(OH)^2]^m - nH^2O.$$

Les autres sont des polymères condensés, sans élimination d'eau, au même titre que la benzine est un polymère de l'acétylène ou, quand la modification est réversible, comme le paraforme est un polymère de l'aldéhyde formique ; ils sont du type

$$[Fe^2O(OH)^4]^p, \quad [Fe^2O^2(OH)^2]^p.$$

En se combinant aux différents acides, les premières donnent naissance par élimination d'eau à des combinaisons complexes brunes, jaunes, rouges; éthers ou amides. Dans les autres, un radical acide monovalent se substitue simplement à un oxhydrile. Le rapport du sesquioxyde ferrique à l'acide monovalent dans le premier terme de toutes ces combinaisons est égal à 1 ; ce premier terme et un autre très pauvre en acide sont *seuls des composés définis*. Les termes intermédiaires qui ne sont que des mélanges de ces deux composés définis se forment très facilement sous l'action de différents facteurs au sein même des solutions ferriques. Ainsi s'expliquent sans difficulté, sans hypothèse invérifiable, l'altération des solutions ferriques, les modifications du sesquioxyde de fer.

PREMIÈRE PARTIE.

OXYDES CONDENSÉS DÉRIVÉS DE L'OXYDE NORMAL.

Modification brune.

1. — Corps de M. Béchamp. Hydrate colloidal de Graham. Oxyde α.

M. Béchamp ([1]), en dissolvant de l'oxyde ferrique ou des bases dans du chlorure ferrique neutre, obtint des chlorures très riches en oxydes, auxquels il attribua la formule générale $Fe^2Cl^6.nFe^2O^3$. Tous ces composés possèdent les mêmes propriétés :

1° Acides, ils rougissent le tournesol et décomposent avec effervescence les carbonates;

2° Ils ne se troublent pas par l'ébullition ni par addition d'alcool;

3° Ils précipitent quand on les traite par les acides concentrés ou par les dissolutions salines. Dans ce dernier cas, le précipité obtenu contient moins de chlore que le composé primitif ou n'en contient plus;

4° Enfin, et c'est là un de leurs caractères les plus singuliers, leurs constituants, chlore et fer, ne sont pas révélés par leurs réactifs particuliers.

Tous ces composés sont, pour M. Béchamp, des oxychlorures basiques (malgré leur acidité) contenant en dissolution de l'hydrate ferrique sous sa forme brun rouge, seule soluble. D'après ce savant, l'action des bases sur le chlorure ferrique neutre met en évidence l'existence d'un terme bien défini, dont la formule est $Fe^2Cl^6.5Fe^2O^3$. A partir du moment où ce composé s'est formé, c'est-à-dire quand la base ajoutée au chlorure ferrique neutre a saturé les $\frac{5}{6}$ du chlore, une addition nouvelle de base

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LVII, 1859, p. 296.

provoque la précipitation de l'oxyde ferrique. Dans le cas où la base ajoutée est du sesquioxyde de fer, on peut saturer une plus grande quantité d'acide. Toutes ces combinaisons semblent identiques. « Elles sont solubles, très complexes, on pourrait presque dire indéterminées, et telles que, si Berthollet avait encore à soutenir sa thèse contre Proust, il pourrait les invoquer avec succès. »

M. Béchamp prépara des composés semblables avec le bromure et l'iodure ferrique, Scheurer-Kestner ([1]) avec l'azotate. Leurs recherches confirmèrent les résultats obtenus par Philipps ([2]) et Ordway ([3]). L'emploi du dialyseur permit à Graham ([4]) d'obtenir un composé plus riche en fer. « En 19 jours, la proportion d'acide était réduite à 1,5 pour 100, ce qui représente $1^{éq}$ d'acide pour $30^{éq},3$ de peroxyde de fer. » Malgré la présence de l'acide chlorhydrique, ce composé fut considéré par lui comme de l'oxyde de fer colloïdal soluble. L'affirmation de Graham, grâce à son autorité, s'est maintenue avec une remarquable ténacité. M. Magnier de la Source ([5]), en 1880, reprit les essais de Graham et poussa la dialyse plus loin encore. Au lieu du terme $Fe^2Cl^6.30Fe^2O^3$ il obtint $Fe^2Cl^6.116Fe^2O^3$. A partir de ce terme, le chlore n'est plus appréciable dans l'eau du dialyseur. Cependant, avec plus de force encore que Graham, M. Magnier de la Source conclut à l'existence de l'hydrate ferrique soluble. MM. Tribot et Chrétien ([6]) ont pu, par l'emploi du courant électrique, éliminer plus rapidement le chlore, mais le composé soluble auquel ils sont arrivés renferme encore du chlore. En résumé, tous les essais tentés pour

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LVII, 1859, p. 231.
([2]) *Phil. Mag.*, 3e série, t. XXVIII, 1833, p. 306.
([3]) *Am. J. Sc.*, 2e série, t. XXVI, 1858, p. 195.
([4]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXV, 1862, p. 177.
([5]) *Comptes rendus*, t. XC, 1880, p. 1352.
([6]) *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 144.

obtenir l'hydrate ferrique soluble ont échoué et tous les composés obtenus renferment du chlore ou, comme l'a vu Graham, un acide monobasique.

L'insuccès complet des efforts tentés pour obtenir l'hydrate ferrique colloïdal pur conduit à attribuer au chlore un rôle chimique dans la molécule. Mais, si le chlore n'est plus une impureté, pour beaucoup encore, les composés de M. Béchamp sont des mélanges de chlorure ferrique et d'un composé limite très pauvre en chlore. L'impossibilité de fixer le terme pour lequel le chlore cesse d'être mélangé et devient partie intégrante de la molécule montre déjà combien cette vague hypothèse est peu soutenable; en outre, elle est en contradiction avec les faits.

J'ai cherché quelle était la limite pour laquelle les réactifs les plus sensibles du sesquioxyde de fer cessaient de marquer nettement. Une solution centinormale contenant $3^g,25$ de perchlorure de fer anhydre par litre a été préparée aussi rapidement que possible. 2^{cm^3} de cette solution ont été étendus aussitôt à 2^l et 10^{cm^3} additionnés de quelques gouttes des réactifs les plus sensibles : ferrocyanure de potassium, sulfocyanure de potassium, acide salicylique, éther acétylacétique. Aucun de ces réactifs n'a réagi immédiatement; puis, au bout de 15 minutes, la teinte de la liqueur additionnée de ferrocyanure est devenue vert bleuâtre: celle contenant l'acide salicylique, légèrement rosée. Les autres réactifs n'ont pas marqué. Cette dilution paraît être l'extrême limite. Pour une concentration plus grande, les quatre réactifs marquent instantanément et la coloration obtenue persiste pendant plusieurs jours. Si l'on prend une solution de chlorure ferrique de même concentration, mais de préparation ancienne, on constate que pour obtenir la réaction caractéristique des sels ferriques il faut opérer avec une concentration d'autant plus grande que la solution centinormale est plus ancienne. Moins il y a de chlorure ferrique

dans un volume déterminé d'eau et plus vite disparaît la réaction des sels ferriques. Par l'emploi d'une semblable méthode MM. Antony et Giglio (1) ont mesuré la décomposition des solutions de chlorure, d'azotate et de sulfate ferriques. En solution très étendue, le chlorure ferrique laisse déposer du sesquioxyde. La décomposition du chlorure ferrique est encore accélérée quand il est en présence d'un composé de M. Béchamp. Au bout de quelque temps, le chlore et le fer, très nettement révélés au début par leurs réactifs particuliers, sont complètement dissimulés. En résumé, les combinaisons complexes, au bout d'un certain temps, *ne peuvent plus renfermer de chlorure ferrique,* quand il n'y en avait au début qu'une très petite quantité.

Pour obtenir des composés de M. Béchamp purs, il est cependant nécessaire de prendre certaines précautions. En préparant ces composés par les procédés connus (dissolution de l'hydrate ferrique, addition de l'acide en quantité calculée sur l'hydrate) on observe que le sesquioxyde ajouté, malgré toutes les précautions prises, ne se dissout pas complètement. Il se forme pendant l'opération un dépôt ocreux, d'hydrate δ, en proportion variable, qui, lentement, se sépare de la liqueur filtrée. La formation de ce dépôt est d'autant plus grande, que la température à laquelle on porte la solution est plus élevée, que la solution de chlorure ferrique a été préparée longtemps à l'avance. Elle augmente aussi quand l'oxyde ferrique provient d'un sel d'acide polyvalent. D'autres causes moins importantes agissent dans le même sens : ancienneté de préparation de l'oxyde, température élevée de l'eau employée à son lavage, présence d'oxydes étrangers. L'action de ces causes diverses se comprendra aisément par la suite. Pour obtenir de l'hydrate ferrique pur et dans l'état

(1) *Gazz. Chim.*, t. XXVI, 1896, p. 293.

d'hydratation le plus convenable, j'ai préparé par addition d'ammoniaque à du chlorure ferrique des solutions contenant un composé analogue aux corps de M. Béchamp. La liqueur brun foncé était dialysée jusqu'au moment où l'eau extérieure ne laissait plus de résidu sur la lame de platine. Par addition d'ammoniaque, on obtenait un oxyde facile à laver très pur, qui se dissolvait intégralement dans le chlorure ferrique. On pouvait aussi dissoudre cet hydrate dans une quantité d'acide calculée à l'avance.

Le premier des composés, pour lequel aucun des réactifs du fer ou du chlore ne réagit, contient l'oxyde et l'acide dans le rapport $Fe^2O^3 : Cl = 1 : 1$. Il est facile ensuite, en le dialysant, de préparer tous les termes moins riches en acide.

Afin d'étudier et de comparer les composés de M. Béchamp presque identiques, je les ai amenés à poids constant sur l'acide sulfurique concentré à la pression ordinaire. J'ai opéré de même avec l'oxyde retiré par l'ammoniaque à froid. L'ammoniaque réagit complètement alors que la soude se combine à l'oxyde de fer condensé. Avec beaucoup de peine, on arrive à obtenir par l'emploi de la première base un hydrate ferrique exempt de chlore; on n'y arrive jamais avec la soude. Un composé ou son oxyde était considéré comme arrivé à poids constant quand, pesé à 8 jours d'intervalle, son poids n'avait pas varié de plus de $0^{mg},2$ à $0^{mg},3$; or, pour la plupart des essais, la prise de matière pesait au moins $0^{g},500$, généralement 1^{g}.

Mettant à profit les observations de M. van Bemmelen [1], j'ai eu soin, au début, de laisser pendant plus de 10 mois, sur de l'acide sulfurique concentré, les hydrates retirés de deux combinaisons différentes. L'un des essais a même duré plus d'un an. Les variations ont été insignifiantes,

---

[1] *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, t. VII, 1888, p. 111; *Z. f. an. Ch.*, t. V, 1893, p. 482.

inférieures au millième, à partir du moment où le poids des hydrates pouvait être considéré comme constant. Les hydrates étaient ensuite exposés à l'action de la chaleur et maintenus pendant des intervalles de temps égaux à 110°, 210°, 310° et 600°. Dans ces conditions le poids de la prise d'essai, après 12 heures de chauffe, était devenu sensiblement constant. Enfin, sous l'action d'un chauffage à 1000°, les hydrates étaient pour la plupart privés de leur eau et de leur acide. Les gaz et les vapeurs dégagés sous l'action de la chaleur traversaient des barboteurs permettant de doser l'acide chlorhydrique et de vérifier que le chlore s'élimine à l'état d'acide chlorhydrique et non à l'état de chlore. Ces dosages étaient contrôlés par l'analyse directe des composés par fusion avec de la soude au sodium, par dissolution dans l'acide nitrique ou par lavage avec l'ammoniaque à chaud.

Les composés et les oxydes présentaient la composition répondant à la formule :

Sur SO^4H^2 :

$$(Fe^2O^3)^1(ClH)^1(H^2O)^{1,2}, \quad (Fe^2O^3)^{2,5}(ClH)^1(H^2O)^{3,3}, \quad (Fe^2O^3)^{4,3}(ClH)^2(H^2O)^{5,8};$$

sur SO^4H^2 :

$$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,92}, \quad (Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,83}, \quad (Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,8};$$

à 110° :

$$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,95}, \quad (Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,92}, \quad (Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,9}.$$

Il est difficile de dépasser, par addition d'hydrate ferrique, le terme pour lequel $Fe^2O^3 : Cl = 4 : 1$; mais, à l'aide de la dialyse, on y arrive aisément. Celle-ci se ralentit à partir du terme obtenu par Graham pour lequel $Fe^2O^3 : Cl = 5,2 : 1$ et considéré par lui comme de l'hydrate ferrique soluble. Pour atteindre le terme limite,

auquel on n'arrive qu'au bout de plusieurs mois, il est bon d'observer certaines précautions. Le niveau du liquide s'élevant dans le dialyseur par suite d'une pression osmotique, il faut maintenir les niveaux extérieur et intérieur sensiblement sur le même plan horizontal, sinon la coagulation se produit bientôt. Pour éviter que sur la membrane ne se forme un dépôt gélatineux, il convient d'agiter un peu le liquide. On peut ainsi, même pendant des mois, conserver le terme limite, à l'état soluble dans le dialyseur, sans qu'il laisse échapper d'acide.

Voici les résultats obtenus pour ces derniers termes :
Sur SO^4H^2 :

$$(Fe^2O^3)^{8,1}(ClH)^1(H^2O)^{12,3},\qquad (Fe^2O^3)^{13,9}(ClH)^1(H^2O)^{20,9},$$
$$(Fe^2O^3)^{20}(ClH)^1(H^2O)^{29,6};$$

sur SO^4H^2 :

$$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,58},\qquad (Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,52},$$
$$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,49};$$

à 110° :

$$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,88},\qquad (Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,85},$$
$$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,8}.$$

La gelée formée dans le dialyseur se rédissout pendant un certain temps, puis devient insoluble. Elle présente la même composition que le liquide surnageant.

En résumé, la *teneur en eau diminue* dans les composés et dans leurs oxydes, au fur et à mesure que le chlore est éliminé par dialyse ou saturé par l'addition de bases. La teneur en eau de l'oxyde est la même, qu'il provienne de la solution ou du composé sec; dans ce dernier cas, elle correspond sensiblement à la teneur totale en eau et en chlore du composé sec.

Action de la chaleur. — L'ébullition, d'après M. Béchamp, ne trouble pas de telles solutions. Cette observation est exacte si l'ébullition n'est pas prolongée pendant trop longtemps. Mais, au bout de quelques heures, on voit

apparaître dans les solutions concentrées un précipité brun, insoluble dans la liqueur surnageante, même refroidie. Les solutions étendues sont devenues opalescentes et de couleur moins foncée. Si l'on prolonge encore l'ébullition, les solutions et le précipité, quand il s'en forme, deviennent rouge brique. Évaporés à 40° ou dans le vide, les divers composés de M. Béchamp forment des vernis incristallisables, solubles encore quand la teneur en oxyde ferrique n'est pas supérieure à celle du terme $Fe^2Cl^6.10Fe^2O^3$. La liqueur ainsi obtenue, moins foncée que la liqueur primitive, est légèrement opalescente. Les vernis qui ne se redissolvent plus abandonnent de l'acide chlorhydrique à l'eau surnageante. Tous ces vernis, solubles ou insolubles, se transforment, quand on les chauffe vers 200°, en corps rouges solubles, comme l'ont montré MM. Wyrouboff et Verneuil. Dans cette transformation un seul fait est à retenir, établissant une fois de plus que ces composés ne renferment ni chlorure ferrique, ni acide chlorhydrique libre. Le départ d'acide n'a lieu pour le premier terme qu'à partir de 150°, alors que, dès la température ordinaire, le chlorure ferrique perd de l'acide chlorhydrique. L'opalescence des solutions bouillies ou des liqueurs provenant de la redissolution des vernis est due à l'existence de la modification δ dérivée d'un anhydride du sesquioxyde ferrique; les autres phénomènes sont dus à la mise en liberté de l'acide et à la condensation du sesquioxyde ferrique. Une solution d'un composé quelconque de M. Béchamp, après quelques minutes d'ébullition, renferme en effet de l'acide libre. Le nitrate d'argent, sans action sur la liqueur primitive, fournit un précipité ou tout au moins un louche appréciable. L'oxyde s'est condensé. En effet d'une solution où $Fe^2O^3 : Cl = 4,25 : 1$ on retire les oxydes :

	Avant ébullition.	Après ébullition.
Sur SO^4H^2	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,75}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,4}$

2. — Composés analogues aux corps de M. Béchamp. Oxyde β.

Ainsi, sous l'action de la chaleur les composés de M. Béchamp se modifient. La teneur en eau de l'oxyde combiné à l'acide diminue. Pour isoler les composés bruns obtenus en chauffant des solutions étendues de chlorure ferrique, j'ai dû étudier l'action de la chaleur sur les solutions de chlorure ferrique et reprendre les travaux de M. Krecke ([1]), qui sur ce sujet sont les plus étendus et les plus exacts. M. Krecke a obtenu les résultats suivants :

Teneur en Fe^2Cl^6 pour 100.	Formation d'oxyde de Graham.	d'oxyde de Péan.	d'oxychlorure.	de sesquioxyde.
32.......	100°-130°		au-dessus de 100°	140°
16.......	100°-120°		»	120°
8.......	100°-110°		»	110°
4.......	90°-110°		90°	?
2.......	87°		87°	?
1.......	87°	100°-130°	Néant.	
0,5.....	75°	»	»	
0,25....	64°	»	»	
0,125...	54°	»	»	
0,0625..	36°	»	»	

Les faits observés par M. Krecke ne sont vrais que si l'action de la chaleur sur les solutions de chlorure ferrique n'est pas prolongée longtemps; car, même à 100°, des solutions d'une teneur en perchlorure supérieure à 8 pour 100 fournissent du sesquioxyde anhydre après plusieurs jours d'ébullition. Des solutions contenant moins de 1 pour 100 de perchlorure laissent déposer un composé jaune insoluble avant de fournir un oxyde rouge. Le mode d'addition du perchlorure a, d'ailleurs, une grande influence. En versant le perchlorure

([1]) *Archives néerlandaises*, t. VI, 1871, p. 193.

dans l'eau bouillante, il se forme une liqueur très foncée comparable aux composés de M. Béchamp. Il est possible ainsi d'ajouter une quantité considérable de perchlorure sans amener la formation d'un précipité, à la condition de ne pas prolonger l'ébullition. J'ai pu ainsi préparer une assez grande quantité de composés bruns. La liqueur brune était dialysée encore tiède et, quand le nitrate d'argent n'agissait plus, concentrée au bain-marie, filtrée et dialysée une dernière fois. Certaines propriétés de ces liqueurs brunes sont les mêmes que celles des solutions de M. Béchamp. Elles ont été étudiées de la même manière. Le premier terme pour lequel on a exactement $Fe^2O^3 : Cl = 1 : 1$ s'obtient soit en le précipitant par l'éther ou par l'acide chlorhydrique concentré et froid, soit en prélevant dans le dialyseur des prises d'essai à intervalles rapprochés. Voici les résultats pour deux termes voisins du premier.

Sur SO^4H^2.	$(Fe^2O^3)^{1,23}(ClH)^1(H^2O)^{0,8}$	$(Fe^2O^3)^{1,83}(ClH)^1(H^2O)^{1,1}$
Sur SO^4H^2.	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,46}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,4}$
A 110°.....	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,92}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,89}$

En dialysant à chaud jusqu'au moment où le chlore ne traverse plus la membrane, on arrive à un terme limite dont la teneur en chlore est peu différente de celle du composé limite de M. Béchamp. Dans le dialyseur se forme parfois une gelée. La composition des vernis formés par le liquide et la gelée séchés à poids constant est :

	Liquide.	Gelée.
Sur SO^4H^2.	$(Fe^2O^3)^{24,2}(ClH)^1(H^2O)^{24}$	$(Fe^2O^3)^{25}(ClH)^1(H^2O)^{24}$
Sur SO^4H^2.	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,1}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,05}$
A 110°.....	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,8}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,8}$

3. — Différences et analogies entre les hydrates des deux séries α et β.

Les composés bruns préparés à froid et à 100° forment deux séries, en apparence continues, comprises entre deux

termes limites *seuls définis* dont la teneur en chlore est la même. (Pour le terme moins riche en chlore, on peut considérer comme identiques des termes dans lesquels le rapport de l'oxyde au chlore varie de 20 à 25 à cause du peu de précision que présente le dosage d'aussi faibles quantités de chlore.) Ces deux séries diffèrent par la teneur en eau des composés secs et de leurs oxydes.

Oxydes α.

	Composés de M. Béchamp.	Oxydes.
Premier terme.	$(Fe^2O^3)^1(ClH)^1(H^2O)^{1,2}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^2$
Dernier terme..	$(Fe^2O^3)^{25}(ClH)^1(H^2O)^{35}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,5}$

Oxydes β.

	Composés de M. Béchamp.	Oxydes.
Premier terme.	$(Fe^2O^3)^1(ClH)^1(H^2O)^{0,8}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,5}$
Dernier terme..	$(Fe^2O^3)^{25}(ClH)^1(H^2O)^{25}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^1$

Les composés préparés à 100° diffèrent des corps de M. Béchamp par leur couleur plus claire, leur solubilité moindre. Ici le mot *solubilité* ne s'applique que dans son sens le plus grossier. Dire que les composés renfermant les hydrates β sont les moins solubles revient à exprimer le fait suivant : la gelée formée par eux occupe, pour une même teneur en fer, un volume plus considérable que la gelée formée par les composés renfermant les hydrates α avec une même quantité de chlore. Les vernis noirs laissés par les deux séries fournissent une poudre jaune ocreuse; mais la poussière des vernis provenant des hydrates β possède une couleur plus claire. La densité de ces solutions est aussi un peu plus faible que celle des composés α de même teneur en fer et en chlore. La différence entre lés deux séries s'accentue sous l'action de la chaleur. Alors que les hydrates α ne se transforment en combinaisons rouges qu'après plusieurs heures d'ébullition, les hydrates β deviennent rouges en peu de temps,

Les corps secs présentent une différence semblable. Le premier terme renfermant l'hydrate α n'abandonne de l'acide chlorhydrique qu'au-dessus de 150°, alors que dès 105° le premier terme des hydrates β perd de l'acide. La transformation en corps rouges qui n'a lieu que vers 180° avec le premier hydrate α se produit à 120° pour l'hydrate β.

Mais les deux séries de composés à l'état sec ou en solution possèdent, comme je l'ai dit, toutes les propriétés indiquées par M. Béchamp.

En résumé à l'état d'hydrate α ou β l'oxyde ferrique se *condense avec élimination d'eau*.

4. — Action des bases, des métaux et de la chaleur sur le chlorure ferrique.

L'étude des combinaisons précédentes met en évidence l'existence de *deux termes définis* et permet en outre d'expliquer l'action des acides, des bases, des métaux sur le chlorure ferrique, une quantité très faible d'acide pouvant se combiner à une quantité très grande d'un oxyde ferrique de plus en plus condensé. Quand l'acide mis en liberté n'est pas éliminé ou neutralisé, la solution devient fortement acide. Ainsi s'explique l'acidité des solutions de chlorure ferrique; ainsi s'expliquerait l'acidité d'un grand nombre de solutions de sels métalliques.

Si l'on ajoute un excès d'acide chlorhydrique à une solution de chlorure ferrique, on en retarde la décomposition et même on reforme le sel ferrique, comme le montre la décoloration produite. Mais inversement, si l'on sature avec une base ou un carbonate l'acide mis en liberté, on favorise la formation d'une combinaison complexe, la mise en liberté d'une nouvelle quantité d'acide. Aussi voit-on les solutions de chlorure ferrique neutre dissoudre très facilement la plupart des bases. M. Béchamp, en étudiant cette dissolution, a été amené à préparer les combi-

naisons étudiées plus haut. Ce savant a pu neutraliser les $\frac{5}{6}$ de l'acide sans former de précipité permanent. Cette expérience n'est pas, telle que l'a présentée M. Béchamp, un argument en faveur de l'existence d'un premier terme pour lequel $Fe^2O^3 : Cl = 1 : 1$. J'ai pu, en effet, saturer beaucoup plus des $\frac{5}{6}$ de l'acide du chlorure ferrique neutre sans amener de précipité; mais il ne m'a pas été possible d'obtenir un précipité permanent *avant* que les $\frac{5}{6}$ du chlore fussent saturés, si la dilution est suffisante. Les facteurs qui ont le plus d'influence sont : la dilution, le mode opératoire, la nature de la base, enfin la température. Lorsque la teneur en chlorure ferrique est très grande, la concentration du chlorure étranger devient telle que la combinaison complexe cesse d'être soluble, comme les savons dans l'opération du relarguage. Le précipité *n'est jamais de l'oxyde de fer.* Ainsi, dans une solution renfermant par litre 24^g de chlorure ferrique anhydre, il s'est formé un précipité permanent après avoir saturé $5^{mol},5$ d'acide, tandis que, dans une solution renfermant $10^g,06$ de perchlorure par litre, le précipité s'est redissous au bout de quelques jours. Dans une solution contenant seulement 7^g de perchlorure, le précipité obtenu dans les mêmes conditions s'est redissous entièrement au bout de 2 heures.

La manière d'ajouter la base soluble produit des résultats souvent fort différents. Dans une solution renfermant $12^g,730$ de perchlorure par litre, j'ai pu neutraliser les $\frac{23}{24}$ du chlore en saturant l'acide seulement molécule par molécule à intervalle de 24 heures, puis par quart de molécule. Au contraire, dans une solution moins riche ($10^g,06$ par litre) je n'ai pas pu neutraliser plus des $\frac{11}{12}$ de l'acide en ajoutant 4^{mol} de soude, puis 1 heure après 1^{mol}, enfin 1 heure après $0^{mol},5$. Au bout de quelques jours, le précipité s'est redissous; mais la liqueur n'est jamais devenue claire, elle est restée opalescente. Si l'on verse le

chlorure dans la soude, on peut même en ne saturant que 5^{mol} obtenir un précipité permanent.

Chaque base possède d'ailleurs une action particulière. Les recherches de M. Béchamp ont montré que par l'addition d'hydrate ferrique on pouvait dépasser le terme pour lequel $Fe^2O^3 : Cl = 4 : 1$ et, sans insister sur l'action des différentes bases, j'indiquerai seulement ici les résultats obtenus avec la soude, l'ammoniaque, les oxydes de zinc, de plomb, de mercure et d'argent. Dans une solution renfermant par litre 12^g,730 de perchlorure de fer, je n'ai pu avec l'ammoniaque saturer que les $\frac{11}{12}$ de l'acide, alors qu'il est possible, en opérant dans les mêmes conditions, d'en saturer avec la soude les $\frac{23}{24}$. L'oxyde de zinc se dissout à froid, en produisant une liqueur noire; à chaud, en formant un précipité jaune d'hydrate γ ou δ soluble dans un excès d'eau. Les oxydes de plomb, de mercure et d'argent fournissent un précipité contenant du sesquioxyde ferrique, soluble pendant quelque temps.

Le chlorure ferrique dissout aussi les métaux. Avec les métaux alcalins et alcalino-terreux il n'y a presque pas de réduction du chlorure ferrique. Ces métaux facilement oxydables décomposent d'abord l'eau. La base formée se dissout ensuite et l'on se trouve ramené au cas précédent. Avec le zinc commence la réduction du chlorure ferrique. La liqueur obtenue n'est pas brun foncé; elle renferme avec le sel ferreux une combinaison de la modification jaune γ de l'hydrate ferrique. La réduction est plus accentuée avec le mercure, l'or et le platine qui sont attaqués comme l'ont vu MM. Béchamp et Saint-Pierre.

L'action de la chaleur sur le chlorure ferrique peut être mesurée quantitativement et il est possible d'établir que, comme l'éthérification, ce phénomène dépend de trois facteurs : temps, dilution, température. Pour cela, une partie du liquide est transvasée à l'aide d'un siphon et la combinaison complexe coagulée par l'addition des solutions

salines : sulfates, nitrates, chlorures. M. Krecke se servait de chlorures. En répétant les essais de ce savant, j'ai obtenu sensiblement les mêmes valeurs que lui pour le rapport du sesquioxyde transformé au sesquioxyde total, rapport qui pourrait exprimer ici l'éthérification. Je les ai contrôlés par des titrages acidimétriques. Ces résultats mettent en relief le caractère très particulier de la condensation du sesquioxyde de fer, phénomène excessivement lent que ralentissent ou accélèrent les conditions extérieures, tout comme dans la réaction des acides sur les alcools, surtout sur les alcools polyvalents. Dans un prochain travail, j'étudierai la nature des composés ferriques obtenus par la dialyse des solutions de chlorure ferrique neutre ou acide en partie saturées par d'autres bases que l'hydrate ferrique.

5. — Sels ferriques autres que le chlorure.

Des phénomènes analogues s'observent avec d'autres sels ferriques. Mais, dans la plupart des cas, il n'est possible de préparer qu'une seule série de composés. Par addition de base au bromure, puis par dialyse à froid, on obtient les mêmes composés que par ébullition. Les premiers termes sont fortement hygroscopiques et il est nécessaire de les peser dans un pèse-filtre. Chauffées ou dialysées, les solutions des hydrates β laissent échapper un peu de brome avec de l'acide bromhydrique. Les termes extrêmes étudiés aussitôt après leur préparation et un an après ont fourni les résultats suivants :

Sur SO^4H^2 :

$(Fe^2O^3)^{1,08}(BrH)^1(H^2O)^{0,9}$ $(Fe^2O^3)^{25}(BrH)^1(H^2O)^{24,8}$,

Sur SO^4H^2 :

$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,47}$ $(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,3}$.

De l'analyse de ces deux termes extrêmes se dégage un

fait nouveau; la différence qui existe dans la condensation de la molécule du sesquioxyde de fer suivant la nature du radical acide auquel elle est combinée. L'élimination de l'eau dans la condensation de l'oxyde est faible en présence de l'acide bromhydrique. Elle est plus faible encore dans l'iodure pour lequel l'hydrate ferrique, quelle que soit la teneur en acide du composé, semble retenir toujours $1^{mol}, 5$ d'eau. Les dérivés de l'iodure ferrique perdent très facilement leur iode et il est impossible de les dialyser. L'azotate ferrique émet lui aussi des vapeurs nitreuses. Malgré le départ de brome, d'iode, de vapeurs nitreuses, il n'y a pas réduction du sesquioxyde. La différence de condensation du sesquioxyde dans ces combinaisons complexes et celles dérivées de l'acide chlorhydrique provient de ce que, dans ces dernières, le départ du chlore a toujours lieu à l'état d'acide chlorhydrique et jamais à l'état de chlore. Dans le cas de l'azotate ferrique, la teneur en acide du composé limite auquel on arrive par dialyse est telle que l'on a $Fe^2O^3 : NO^3H = 20 : 1$. Ce composé est très stable. L'étude de l'acétate ferrique m'a conduit à des résultats intermédiaires entre ceux fournis par les chlorures dérivés de la modification β brune et ceux qui se rattachent à la modification jaune δ. Je me propose de revenir sur ces composés fort singuliers.

Les hydrates α et β ne s'obtiennent qu'avec les *acides monovalents*. Aussi le sesquioxyde de fer est-il un excellent réactif pour déterminer la valence d'un acide. On peut ainsi montrer que le fluorure et le formiate ferriques se comportent comme le sulfate. Comme lui, ces sels ne dissolvent pas l'hydrate ferrique brun ordinaire, très soluble dans les sels ferriques d'acides monovalents. Si l'on verse goutte à goutte du sulfate ferrique dans de l'eau bouillante, un précipité jaune apparaît instantanément; de même, avec le fluorure ferrique. L'hydrate ferrique brun touché par l'acide fluorhydrique prend une

teinte jaune avant de se dissoudre. L'étude du fluorure ferrique conduit au même résultat que la détermination de la densité de vapeur de cet acide, la préparation des fluorhydrates de fluorures et les recherches thermochimiques. Le fluorure d'argent et les fluorures alcalino-terreux sont d'ailleurs l'un soluble, les autres insolubles au même titre que les sulfates correspondants et à l'inverse des autres sels haloïdes. Quoique moins nettes, les réactions du formiate ferrique sont celles d'un sel d'acide bivalent.

L'étude des différents sels ferriques montre que les composés complexes solubles renfermant les hydrates α et β sont des *combinaisons d'un acide monovalent et d'un oxyde condensé*. Il existe deux termes nettement définis dans lesquels le rapport de l'oxyde condensé à l'acide monovalent est

oxyde : acide = 1 et oxyde : acide = 25.

Les autres termes ne sont que des mélanges de ces deux termes extrêmes.

6. — Ethylate ferrique.

En 1884, Grimaux [1] annonça qu'il avait préparé l'éthylate ferrique $Fe^2(C^2H^5O)^6$ pur en traitant le perchlorure de fer anhydre, dissous dans l'alcool absolu, par 6^{mol} d'éthylate de sodium. Le chlorure de sodium est précipité et au-dessus surnage une liqueur brune, l'éthylate ferrique. L'eau réagit sur l'éthylate ferrique de manières fort différentes, suivant la quantité de liquide employée. Avec des traces d'eau, il y a précipitation. Par l'addition de beaucoup d'eau, il se forme un corps possédant toutes les propriétés de l'oxyde soluble impossible à préparer par dialyse, comme nous l'avons vu, et que l'on obtiendrait ainsi tout à fait pur. De l'action de l'eau sur l'éthylate

[1] *Comptes rendus*, t. XCVIII, 1884, p. 105.

ferrique, Grimaux a déduit toute une théorie de la coagulation des solutions colloïdales. Tous les caractères de l'éthylate ferrique sont ceux des composés renfermant les hydrates condensés α ou β. Seule est différente l'action de l'ammoniaque, qui ne précipite pas les solutions aqueuses de l'éthylate même à l'ébullition. Grimaux n'avait observé ce fait que pour le gaz ammoniac sec sur l'éthylate anhydre.

J'ai repris ([1]) l'étude de l'éthylate en me conformant pour le préparer aux indications de Grimaux. Le précipité obtenu n'est jamais blanc. Sa composition est variable. Le chlore s'y trouve toujours en quantité moindre que celle correspondant à un mélange de chlorure ferrique et de chlorure de sodium. La liqueur brune surnageante renferme toujours du chlore. En ajoutant l'éthylate de sodium molécule par molécule, on observe que sa réaction sur le perchlorure n'est pas immédiate comme dans le cas d'une simple précipitation. Au bout de quelques jours seulement la réaction est complète; le rapport de l'oxyde ferrique au chlore est alors égal à 22. On retrouve donc le même rapport pour l'oxyde et l'acide que dans le dernier terme renfermant les hydrates condensés α et β. En même temps on perçoit une odeur d'aldéhyde et l'on peut constater la présence d'un peu d'acide acétique. Si, au lieu d'ajouter 6^{mol} d'éthylate, on n'en ajoute qu'un peu plus de 5^{mol}, on obtient, après un temps suffisant, un composé qui, étendu d'eau, ne réagit plus sur le nitrate d'argent et qui est un véritable chlorure d'hydrate condensé α ou β. En ajoutant une quantité d'éthylate intermédiaire entre 5^{mol} ou 6^{mol}, on prépare toute une série de termes identiques aux mélanges des composés α ou β auxquels on ajouterait de l'alcool.

Si l'on essaie d'éliminer tout le chlore en ajoutant plus

([1]) *Comptes rendus,* t. CXL, 1905, p. 857.

de 6^{mol} d'éthylate et en évitant l'introduction de l'eau, on a, quelle que soit la quantité d'éthylate ajoutée, une solution qui ne contient plus de chlore. Ce composé n'est pas non plus de l'éthylate ferrique; *il est une combinaison ferrique de sodium, soluble dans l'alcool.* Dans l'eau, une telle combinaison n'est stable qu'en présence d'un grand excès d'alcali; dans l'alcool absolu, elle s'obtient avec une quantité d'éthylate de sodium très faible, dans ce dernier cas elle n'est pas détruite par l'addition d'eau et l'ammoniaque n'en précipite point le fer, même à l'ébullition. L'addition de polyalcools à des chlorures d'hydrates α ou β conduit au même résultat. Les combinaisons des hydrates α ou β avec des acides à fonction alcool ou phénol ne sont pas non plus précipitées par les alcalis. C'est à la fonction alcool, semble-t-il, qu'il faut attribuer la solubilité de l'hydrate ferrique en présence des alcalis, ou bien, dans le cas de l'éthylate, à la présence de petites quantités d'acide acétique qui, dans certaines conditions, empêche aussi la précipitation du fer par les alcalis.

L'éthylate ferrique soluble n'existe pas plus que l'hydrate ferrique soluble. Il est le dernier terme défini d'une série de mélanges identiques aux chlorures des hydrates condensés α ou β.

7. — Recherches thermochimiques et cryoscopiques.

Les deux séries d'oxydes α et β doivent dégager des quantités de chaleur différentes en se combinant aux acides.

La dissolution de ces oxydes dans les acides est très lente; aussi les termes correctifs prennent-ils une importance trop grande. Il est préférable de mesurer la chaleur dégagée par l'action de la soude et de l'ammoniaque et de déterminer par l'analyse la quantité d'acide retenue par le précipité. Les recherches très importantes

de M. Berthelot ([1]) n'ayant porté que sur le sulfate, l'azotate et l'acétate ferriques, j'ai complété leur étude en déterminant l'action des différents facteurs : temps, dilution, température, mode opératoire, sur le chlorure ferrique qui se modifie le plus facilement.

L'addition de l'alcali a été faite molécule par molécule dans le chlorure ferrique, d'un seul coup et en excès dans les combinaisons complexes. Les solutions étudiées étaient préparées en partant du perchlorure anhydre ou d'une dissolution contenant $1^{mol},5$ de perchlorure anhydre par litre, préparée en oxydant le chlorure ferreux par le chlore. En se plaçant toujours dans les mêmes conditions (dilution, température, ancienneté de préparation) les résultats étaient identiques. Des solutions de même concentration ($0^{mol},0333$ et $0^{mol},045$ par litre) ont été obtenues, l'une en étendant d'eau froide une solution préparée à froid, l'autre en versant dans l'eau bouillante une quantité calculée de la solution concentrée, en laissant bouillir pendant une demi-heure, puis en refroidissant brusquement.

Avec la soude, on a à 15° :

	Solution $0^{mol},033$		Solution $0^{mol},045$	
	bouillie.	non bouillie.	bouillie.	non bouillie.
	Cal	Cal	Cal	Cal
Première molécule...	13,9	8,7	13,4	9,8
Deuxième » ...	13,2	7,8	11,7	8,7
Troisième » ...	11,6	7,7	8,4	8,3
Quatrième » ...	8,8	7,65	8,1	8,24
Cinquième » ...	7,9	7,6	7,93	8,2
Sixième » ...	7,5	7,6	7,88	7,9

L'ébullition a mis en liberté de l'acide, car la chaleur de formation du chlorure de sodium est de $13^{Cal},7$. Les résultats dus à l'ammoniaque sont analogues.

Si l'on détermine la quantité d'eau retenue par l'oxyde,

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, 1875, t. XXX, p. 145.

on voit que l'accord entre la thermochimie et l'analyse est parfait. De la solution à $0^{mol},045$ on retire les oxydes :

	Solution	
	bouillie.	non bouillie.
Sur SO^4H^2........	$(Fe^2H^3)^1(H^2O)^{1,38}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,5}$

Le rôle du mode opératoire est révélé aussi par le calorimètre. La chaleur dégagée dans la neutralisation du chlorure ferrique est plus grande si l'on sature l'acide molécule par molécule au lieu de le saturer d'un seul coup. Cette différence s'accentue encore, si on laisse écouler un certain temps entre les additions successives. Dans le cas de la soude à 15°

	Neutralisation totale		
Dilution.	en une seule fois.	molécule par molécule sans arrêt.	molécule par molécule à intervalle de 24 heures.
mol	Cal	Cal	Cal
0,0333........	43	47	52
0,045.........	50,3	51,3	52,9
0,056.........	51,4	52,8	54,1

En opérant sur des concentrations plus fortes, on obtient des résultats semblables. Le calorimètre montre encore que l'action de l'ammoniaque, par exemple, n'est pas la même que celle de la soude.

Ayant ainsi retrouvé à l'aide de la thermochimie tous les résultats fournis par l'analyse, on peut mettre en évidence la chaleur dégagée par la condensation de l'oxyde ferrique. Si l'on a, par exemple, un dégagement de chaleur en passant d'un oxyde à un autre plus condensé, d'après l'équation

$$[(Fe^2O^3)^1(H^2O)^n]^x - y\,H^2O = \left[(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{n-\frac{y}{x}}\right]^x + q$$

on pourra le mesurer approximativement par les réactions

suivantes :

$$2[(Fe^2O^3)^1(H^2O)^n]^x Cl H + 2 Na OH$$
$$= 2 Na Cl + [(Fe^2O^3)^1(H^2O)^n]^{2x} + 2H^2O + q'$$

$$2\left\{\left[(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{n-\frac{y}{x}}\right]^x\right\}^{x'} Cl H + 2 Na OH$$
$$= 2 Na Cl + \left\{\left[(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{n-\frac{y}{x}}\right]^x\right\}^{2x'} + 2H^2O + q''.$$

Dans la réaction de l'ammoniaque ou de la soude sur le chlorure d'oxyde condensé, tout le chlore n'est pas neutralisé. Il est nécessaire dans le calcul des chaleurs de neutralisation de déduire le chlore combiné au fer. Ainsi, en traitant par la soude deux solutions contenant l'oxyde α pour lesquelles $Fe^2O^3 : Cl = 2,4 : 1$ et $5,2 : 1$, on obtient en rapportant tout à une molécule de sesquioxyde de fer anhydre $2^{Cal},3$ et $0^{Cal},93$. Quoique ajoutée en excès, la soude n'a enlevé que les $\frac{5}{6}$ du chlore du premier composé et les $\frac{5}{7}$ seulement dans le deuxième. Dans deux autres solutions de même teneur respective en chlore renfermant les oxydes β, la chaleur de neutralisation est $2^{Cal},46$ et $0^{Cal},93$. La soude a réagi complètement avec le premier composé et, dans le dernier, elle n'a enlevé que les $\frac{5}{6}$ du chlore. Si, au lieu de soude, on prend l'ammoniaque, la chaleur de neutralisation des deux derniers mélanges est $6^{Cal},06$ et $0^{Cal},82$. L'ammoniaque a enlevé tout le chlore avec le premier composé, les $\frac{3}{4}$ seulement dans le second. En tenant compte de toutes les corrections, la chaleur de neutralisation des oxydes α est $2^{Cal},8$ et $1^{Cal},33$, celle des oxydes β, $3^{Cal},26$ et $1^{Cal},5$ dans des composés de même teneur en chlore. Or, les mesures précédentes ont permis d'établir que la formation du premier terme contenant l'oxyde α, le moins condensé, dégageait $5^{Cal},7$. On voit que, si l'on ne considère que la quantité de sesquioxyde de fer, la condensation de l'oxyde ferrique sous sa forme α ou β est accompagnée d'un dégagement de chaleur. Mais, dans la

condensation de l'oxyde ferrique, plusieurs molécules s'unissent avec élimination d'eau pour former une molécule complexe qui joue le rôle d'une *seule* molécule de base. Il convient de chercher quelle est la chaleur de neutralisation de ces molécules condensées par une seule molécule d'acide. On obtient alors les valeurs

Oxydes α....	$6^{Cal},72$	$6^{Cal},91$
Oxydes β....	$7^{Cal},2$	$7^{Cal},5$

Les oxydes α et β, en se condensant, tendent à devenir des bases *de plus en plus fortes*.

Les mesures cryoscopiques permettent encore de mettre en évidence la polymérisation du sesquioxyde de fer sous l'action de la chaleur et du temps comme je le montrerai. Elles fournissent aussi une indication sur la grandeur du poids moléculaire des combinaisons α ou β.

Les travaux de M. Sabanajew ([1]), malgré ses conclusions, m'ont amené, en effet, à rechercher l'abaissement des solutions colloïdales d'oxyde condensés α et β. J'ai trouvé que les observations de cet auteur étaient parfaitement justes et j'ai mesuré des abaissements semblables. Voici deux résultats entre autres :

	Concentration pour 100.	Abaissement.
$Fe^2O^3 : Cl = 3 : 1$....	6g,01	0°,025
$Fe^2O^3 : Cl = 5,1 : 1$...	2,81	0,006

Ces abaissements correspondent à des poids moléculaires excessivement élevés, dans le cas de ces deux solutions : 4300 et 9500 environ. Les formules que l'analyse m'amènera à adopter fournissent pour ces mélanges les poids moléculaires suivants : 7000 et 11000. Des molécules aussi considérables ne traversent plus les membranes, alors que l'acide libre s'élimine aisément.

([1]) *Journ. de Soc. Ph. Ch. russe*, t. XXXI, 1889, p. 522.

Les recherches thermochimiques et cryoscopiques confirment les résultats obtenus par l'analyse. Elles établissent la condensation de l'oxyde et montrent, de plus, que l'oxyde en se condensant dégage de la chaleur, devient une base de plus en plus forte. Les combinaisons de ces oxydes condensés possèdent un poids moléculaire d'autant plus élevé que la polymérisation est plus avancée, c'est-à-dire que la teneur en acide est plus faible.

8. — Action des acides et des solutions salines sur les combinaisons des oxydes condensés α et β.

Avant de chercher à établir une formule pour les combinaisons complexes d'oxydes condensés, il est intéressant de voir pourquoi les acides concentrés, les solutions salines amènent leur précipitation complète. En traitant par l'acide chlorhydrique concentré deux composés $Fe^2O^3 : Cl = 2 : 1$ et $Fe^2O^3 : Cl = 3 : 1$, il se forme deux précipités qui, débarrassés de l'acide en excès et séchés rapidement, renferment $Fe^2O^3 : Cl = 1 : 1$ et $Fe^2O^3 : Cl = 1,1 : 1$. La molécule s'est dépolymérisée, l'oxyde lui-même est moins condensé. Ainsi, pour la dernière solution, on a

	Solution primitive.	Solution additionnée de ClH.
Sur SO^4K^2.....	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,83}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,96}$

La précipitation de ces solutions n'est donc pas due à la formation d'un précipité insoluble, puisque les composés les plus solubles sont ceux dont l'oxyde est le moins condensé. Elle provient simplement de ce que ces composés sont insolubles dans les acides chlorhydrique et nitrique concentrés, de même que le chlorure et le nitrate de baryum sont insolubles dans les mêmes acides.

L'action des bases et des solutions salines sur ces solutions conduit à des conclusions plus intéressantes au point

de vue de leur nature. Les bases solubles n'amènent la précipitation de l'oxyde ferrique dans ces solutions qu'après saturation de la moitié de l'acide. Le précipité obtenu retient de l'acide et, pour les mélanges les moins riches en acide, la moitié de l'acide, quelle que soit la masse de réactif employé. Les solutions salines réagissent sur tous ces composés avec une extrême lenteur comme sur des éthers, mais *toujours suivant les lois chimiques*. Un sel d'acide trivalent amènera la précipitation plus vite qu'un sel d'acide bivalent. Mes essais concordent en grande partie avec ceux de M. Hardy ([1]), qui le premier aperçut l'influence de la valence. Je me propose de revenir plus longuement sur ce phénomène.

Les sels d'acides monovalents ne réagissent sur les composés qu'à la condition d'être employés en grandes masses. Ils insolubilisent les composés des oxydes α ou β comme le chlorure de sodium précipite le savon dans le relarguage. Les précipités ne sont pas insolubles, ils se redissolvent dans l'eau pure si l'on opère vite. Et encore certains sels ne précipitent pas les premiers termes (chlorure de baryum), d'autres n'en précipitent aucun (acétates). Les sels d'acides polyvalents, en général, forment avec les combinaisons d'oxydes condensés α et β un précipité insoluble. Au moment où chaque goutte de la solution saline arrive dans le liquide, on aperçoit un trouble et, en attendant un temps suffisant, on peut obtenir un léger précipité. Si l'on continue l'addition, il arrive un moment où, brusquement, le liquide devient entièrement trouble, semble se prendre en masse, *puis laisse déposer tout le fer à l'état insoluble*. La réaction est souvent accompagnée d'un changement de couleur, comme dans le cas des ferrocyanures qui forment une combinaison peu soluble et noire.

([1]) *Z. ph. Ch.*, t. XLV, 1897, p. 307.

Les précipités formés par les acides bivalents (sulfates, oxalates, etc.) sont rigoureusement insolubles dans l'eau, les alcalis les décomposent en leur enlevant leur radical acide. Les précipités formés par certains acides trivalents, insolubles dans l'eau, peuvent se dissoudre dans les alcalis (acides phosphorique, arsénique). Les précipités fournis par les acides tétravalents ne sont pas tous insolubles (tungstoborates, etc.). Dans tous les cas, un précipité ne se produit que si le sel ajouté est en quantité telle que la moitié au moins de l'acide est échangée; à ce point de vue, dans chaque série, les premiers termes se distinguent des derniers. Ceux-ci, dont la réaction est d'ailleurs de moins en moins acide, n'échangent jamais plus de la moitié de leur acide, alors que les premiers réagissent presque complètement pour les oxydes α et complètement pour les oxydes β. Les oxydes β sont analogues aux oxydes condensés des terres rares qui, d'après M. Wyrouboff et Verneuil, ne retiennent, après addition de sulfates, ni chlore, ni acide nitrique. L'action des bases, des solutions salines sur les combinaisons d'oxydes condensés α et β comme celle des réactifs du fer et du chlore, montre que l'acide est engagé dans la molécule de deux manières différentes; une partie réagit comme l'acide d'un éther, l'autre est plus masquée encore.

9. — Constitution des combinaisons des oxydes condensés α et β.

Les deux séries d'oxydes, à partir du premier terme, oxyde : acide monovalent = 1, jusqu'au dernier terme pour lequel ce rapport est voisin de 25, contiennent des termes intermédiaires dont presque toutes les propriétés sont les mêmes. Il y a entre les termes extrêmes une continuité parfaite parce que les termes intermédiaires sont formés *par un mélange des deux termes extrêmes*. Dans ces combinaisons colloïdales le fer et le chlore sont

dissimulés aux réactifs, comme les éthers, les amides. Leur réaction, très acide pour le premier terme, va en s'affaiblissant; mais il est possible de saturer avec un alcali la moitié de leur acide, sans former de précipité.

Toutes contiennent des oxydes dont la teneur en eau, inférieure à celle de l'hydrate normal, va en diminuant du premier au dernier terme. Ces oxydes se *condensent* en devenant des bases de plus en plus fortes. La formule permettant de représenter d'une manière aussi rapprochée que possible la composition de ces corps devra mettre en évidence : la condensation de l'oxyde, la combinaison de l'acide avec élimination d'eau comme dans la formation des éthers, la manière d'être différente des deux moitiés du radical acide. Enfin, puisque ces composés dérivent du chlorure ferrique, nous supposerons la molécule tout entière combinée à 6^{mol} d'acide.

Dans le cas, par exemple, des oxydes α, on peut supposer que 3^{mol} d'oxyde s'unissent avec élimination d'eau.

$$\left.\begin{array}{l} Fe^2(OH)^6 \\ Fe^2(OH)^6 \\ Fe^2(OH)^6 \end{array}\right\rangle Fe^6O^3(OH)^6(OH)^6 + 3H^2O.$$

Cet oxyde condensé correspond à $(Fe^2O^3)^1(H^2O)^2$ et se trouve dans le premier terme. La formule générale d'un oxyde α sera donc $Fe^{2n}O^{\frac{3n-3}{2}}(OH)^{3n-3}(OH)^6$.

En s'unissant à l'acide chlorhydrique, par exemple, il y aura élimination d'eau comme dans la formation des éthers. Le rôle différent des deux moitiés de l'acide sera mis en évidence par la formule

$$\left(Fe^{2n}O^{\frac{3n-3}{2}}(OH)^{3n-3}\right)Cl^6,\ 6ClH + 3H^2O.$$

Les deux termes extrêmes seraient

$$Fe^{24}O^{16,5}(OH)^{33}Cl^6, 6ClH = [(Fe^2O^3)^1(ClH)^1(H^2O)^{1,17}]^{12}$$
$$\text{Observé : } (Fe^2O^3)^1(ClH)^1(H^2O)^{1,2},$$

$$Fe^{600}O^{448,5}(OH)^{897}Cl^6, 6ClH = [(Fe^2O^3)^{25}(ClH)^1(H^2O)^{34,5}]^{12}$$
$$\text{Observé : } (Fe^2O^3)^{25}(ClH)^1(H^2O)^{35}.$$

L'écart entre les formules et l'expérience est très faible. Il ne faut d'ailleurs voir dans ces formules qu'une première approximation; mais, si grossières qu'elles soient, elles mettent en évidence le double rôle joué par le chlore, la condensation de l'oxyde, l'élimination de l'eau dans l'union de l'oxyde condensé et de l'acide. Enfin, elles correspondent à des poids moléculaires très élevés (2640 et 60000). Avec les combinaisons des oxydes condensés β, on aurait une polymérisation analogue, mais des formules différentes.

Les formules précédentes expriment la nature de ces fonctions empruntées à la chimie organique. Ces corps que l'on nommait *combinaisons complexes* sont des *éthers d'oxydes condensés α ou β*. Deux termes nettement définis existent :

Le premier, oxyde : acide monovalent = 1 : 1.

1° Pour ce premier terme, le chlore et le fer sont dissimulés;

2° L'éther ne dissout ni fer, ni chlore, même en traitant une masse considérable du corps sec ou de la solution;

3° Les sels d'acides polyvalents précipitent à froid tout le fer, alors qu'ils sont sans effet sur le chlorure ferrique;

4° Les chlorures alcalins, les acides chlorhydrique et nitrique concentrés le rendent insoluble;

5° L'ébullition même prolongée ne le trouble pas;

6° Évaporée à sec, la solution de ce terme forme un vernis incristallisable qui ne cède de l'acide chlorhydrique qu'au-dessus de 150° ou de 110° suivant qu'il contient un hydrate α ou β.

Le dernier terme, oxyde : acide monovalent 25, existe, parce qu'en plus de toutes les propriétés précédentes :

1° Il n'est pas possible d'aller plus loin par dialyse;

2° On obtient avec les divers acides le même rapport;

3° Il se prépare par la dissolution dans l'eau de l'éthylate de Grimaux.

DEUXIÈME PARTIE.

OXYDES CONDENSÉS DÉRIVÉS DES ANHYDRIDES DE L'OXYDE FERRIQUE $Fe^2(OH)^6$.

Modification jaune. Oxydes γ.

1. — Composés dérivés du chlorure ferrique.

1° *Par dialyse.* — La modification jaune du sesquioxyde de fer est connue de toute antiquité. On nommait *safran de Mars* la poudre qui se dépose dans le vitriol de fer. A aucun moment, cette modification n'a été rencontrée dans une combinaison soluble. Aussi M. Béchamp pouvait-il dire avec raison : « Je propose de nommer la première modification du peroxyde de fer *modification jaune* ou *insoluble,* et la seconde, *modification rouge* ou *soluble.* » En outre, les précipités jaunes étaient d'une composition tellement variable, que toute recherche avait paru vaine et l'on s'accordait à y voir des mélanges d'un sel ferrique basique mal défini et de sesquioxyde. Quant aux composés provenant de l'oxydation des sels ferreux, leur étude était négligée.

Rien n'est plus facile cependant que d'obtenir en solutions ces composés jaunes. Quand on dialyse du chlorure ou de l'azotate ferrique neutres, on constate que la solution se modifie très rapidement, l'acide traversant la membrane beaucoup plus rapidement que l'oxyde ferrique. Si l'on a soin de renouveler fréquemment l'eau extérieure, bientôt l'acide seul dialyse. La liqueur jaune cesse alors de réagir sur le ferrocyanure et sur le nitrate d'argent; le rapport de l'oxyde à l'acide est alors égal à 1. Quand la liqueur primitive est très étendue, le phénomène d'opalescence est moins marqué, la liqueur moins jaune; mais sa coloration ne rappelle jamais celle d'une combinaison

renfermant les hydrates α ou β. Les solutions jaunes sont toujours troubles par réflexion et limpides par transparence, même quand elles ne laissent rien déposer après un long repos.

Dans l'étude de ces composés, on rencontre une difficulté insurmontable. Quelle que soit la quantité d'alcali employée pour le lavage, même en opérant à 100°, on ne peut pas enlever tout le chlore de l'oxyde jaune; on n'arrive à éliminer les dernières traces que par fusion avec la soude caustique ou les carbonates. Mes observations concordent sur ce point avec celles de M. Béchamp. On peut cependant comparer les hydrates retirés des diverses combinaisons, car la quantité de chlore qui reste après un long lavage ne dépasse guère le dixième du chlore total.

Si, à partir du premier terme, on prélève de semaine en semaine des prises d'essai, on constate que la teneur en chlore diminue avec une extrême lenteur et que, chose curieuse, les oxydes jaunes retiennent la même quantité d'eau, au fur et à mesure que la teneur en chlore diminue, en évaluant comme eau la teneur de l'oxyde en eau et chlore.

$Fe^2O^3 : Cl = 1 : 1$

Sur SO^4H^2.........	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,93}$	jaune or,
A 110°.............	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,05}$	»
A 210°.............	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,35}$	noir;

$Fe^2O^3 : Cl = 6 : 1$

Sur SO^4H^2.........	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,99}$	jaune or,
A 110°.............	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,2}$	»
A 210°.............	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,6}$	noir.

D'autres propriétés distinguent ces oxydes γ des oxydes α ou β. Ils se dissolvent très difficilement dans l'acide nitrique et pas du tout dans le chlorure ferrique. A 100°, ces oxydes renferment au moins 1^{mol} d'eau. Quand on élève la température, la teneur en eau de l'oxyde diminue et sa couleur devient noire. Calcinés, ces oxydes fournissent

une poudre d'un rouge beaucoup plus éclatant que l'un quelconque des oxydes α et β alors même que ces derniers hydrates, par suite d'un lavage insuffisant, retiendraient une quantité considérable de chlore.

Comme les oxydes α et β, les oxydes γ font incandescence. Les combinaisons des oxydes γ ont été séchées sur l'acide sulfurique, et, pour obtenir le dernier terme, on a poussé la dialyse jusqu'à disparition du chlore dans le liquide extérieur. Il a été nécessaire d'attendre plusieurs mois; à ce moment, sans cause apparente, la liqueur jaune s'est brusquement troublée. Il s'est formé un précipité insoluble; le liquide surnageant était de l'eau pure. Voici les résultats de l'analyse du premier, du dernier terme et d'un terme intermédiaire :

Premier terme.		Terme intermédiaire.		Dernier terme.	
Fer pour 100.	Chlore pour 100.	Fer pour 100.	Chlore pour 100.	Fer pour 100.	Chlore pour 100.
52,14	16,5	56,1	4,2	57,3	1,63
52,25	16,6	56,8	4,17	58	1,55
52,23	16,52	56,15	4,24	57,5	1,58

On en déduit les formules brutes :

$$(Fe^2O^3)^1 \ (ClH)^1(H^2O)^1 \quad \text{ou} \quad Fe^2\ Cl(OH)^{3,95},$$
$$(Fe^2O^3)^{4,2} \ (ClH)^1(H^2O)^{7,38} \quad \text{ou} \quad Fe^{8,4} Cl(OH)^{19,2},$$
$$(Fe^2O^3)^{11,5}(ClH)^1(H^2O)^{20} \quad \text{ou} \quad Fe^{23}\ Cl(OH)^{55,4}.$$

Chauffés à 110°, 210°, 310° ces composés perdent de l'eau et de l'acide chlorhydrique, jamais de chlore. A 210°, ils deviennent noirs; puis, rouges et insolubles à des températures supérieures à 310°, d'autant plus élevées que leur teneur en chlore est moindre.

2° *Par dessiccation du chlorure ferrique.* — Exposé à l'air, le chlorure ferrique perd de l'acide à la température ordinaire et les dépôts formés sur les goulots des fla-

cons en sont la meilleure preuve. Ce dépôt n'est point de la rouille. Avec l'oxyde ferrique, on retrouve toujours une certaine quantité du radical acide du sel primitif. Pour préparer une quantité suffisante de ce dépôt jaune sale, il suffit d'étaler du chlorure ferrique sur une large plaque de verre. Il se forme un composé qui correspond sensiblement à la formule

$$(Fe^2O^3)^1(ClH)^1(H^2O)^{0,99} \quad \text{ou} \quad Fe^2Cl^1(OH)^{3,98}.$$

Une solution de chlorure ferrique, soumise à l'action du vide sur de la potasse anhydre, laisse déposer au bout d'un temps très long une poudre jaune insoluble dans le chlorure ferrique, mais soluble dans l'eau pure. Avec des cristaux de chlorure ferrique à 2^{mol} d'eau, j'ai obtenu, après plusieurs mois, le composé soluble

$$(Fe^2O^3)^1(ClH)^1(H^2O)^{1,1} \quad \text{ou} \quad Fe^2Cl^1(OH)^4$$

analogue au premier terme préparé par dialyse.

En chauffant [1] des cristaux ou une solution de chlorure ferrique il se dégage de l'eau et de l'acide chlorhydrique, *sans chlore,* si le chauffage est lent et progressif; la chaleur agit de deux manières différentes, suivant qu'il y a ou non de la vapeur d'eau. Dans ce dernier cas, à 110°, le dégagement d'acide chlorhydrique cesse bientôt et dans la nacelle se trouve un composé brun noir d'aspect velouté, insoluble dans l'eau (du moins immédiatement) qui ne perd plus d'acide chlorhydrique quelle que soit la durée de chauffe, à condition que l'atmosphère reste sèche. On peut même le chauffer jusqu'à 250° sans le modifier. Ce composé correspond à la formule $Fe^2O^2Cl^2$. Chauffé brusquement au-dessus de 250°, le composé finit par se décomposer en chlore, perchlorure anhydre et sesquioxyde

$$4Fe^2O^2Cl^2 = 3Fe^2O^3 + Cl^2 + Fe^2Cl^6.$$

---

(1) *Comptes rendus,* t. CXXXIII, 1901, p. 686.

Il n'est pas possible de préparer des oxychlorures plus riches en chlore; car les composés obtenus à diverses températures se décomposent toujours en chlorure ferrique et en un terme qui contient l'oxyde et le chlore dans le rapport $Fe^2O^3 : Cl = 1 : 1$. C'est précisément à ce composé que l'on arrive en chauffant le chlorure ferrique dans une atmosphère humide ou au bain-marie. Le liquide se recouvre d'une pellicule brune, qui augmente peu à peu d'épaisseur. Les grumeaux séchés sur une plaque poreuse et débarrassés autant que possible de tout corps étranger sont jaunes et se dissolvent en formant un beau liquide jaune d'or. Leur formule brute est

$$\text{Sur } SO^4H^2 : (Fe^2O^3)^1(ClH)^1(H^2O)^{1,05} \quad \text{ou} \quad Fe^2Cl(OH)^4.$$

Que l'on parte d'une solution acide, d'une solution neutre, d'un hydrate quelconque, on obtient toujours *le même composé* dans lequel le fer et le chlore sont dissimulés et que l'on sépare du chlorure ferrique en épuisant la masse par l'éther ou par l'acétone.

Des composés semblables s'obtiennent avec des dissolutions plus étendues; sous cette forme, ils ont été connus de tout temps et considérés comme insolubles. Cependant, on peut, même ainsi, les préparer à l'état soluble. En chauffant une solution contenant $8^g,76$ de perchlorure anhydre par litre à 95°, des stries jaunes se forment; elles augmentent peu à peu. En retirant la liqueur au bout de 1 heure et en la laissant refroidir, il se dépose un corps jaune qui, débarrassé du chlorure ferrique par l'éther, se dissout en un liquide d'un beau jaune d'or. Séché à poids constant sur l'acide sulfurique, puis chauffé à 110°-120°, il présente une composition et des changements de couleur identiques à ceux des composés précédents. L'oxyde retiré par l'ammoniaque renferme 2^{mol} d'eau, fait incandescence et devient rouge par calcination. En chauffant moins longtemps, on obtient

un terme voisin du premier : $(Fe^2O^3)^{1,1}(ClH)^1(H^2O)^{1,1}$. Au contraire, en prolongeant l'action de la chaleur, on arrive à des termes moins riches en chlore et définitivement insolubles comme $(Fe^2O^3)^{2,95}(ClH)^1(H^2O)^{4,87}$.

Tous les composés solubles, préparés à chaud, se laissent décomposer lentement par dialyse, l'acide chlorhydrique est remplacé dans la molécule par de l'eau comme dans les composés obtenus à froid.

2. — Oxydation du chlorure ferreux.

Depuis longtemps on a attribué l'altération des sels ferreux à une oxydation et des travaux très nombreux ont établi le rôle des divers agents, en particulier celui du platine divisé. Mais on ne s'est pas préoccupé de la teneur en eau contenue dans la poussière jaune qui recouvre les cristaux altérés ou dans le dépôt laissé par les solutions. Il était intéressant de rechercher s'il y avait identité entre l'oxyde retiré de ces composés jaunes et les oxydes des combinaisons précédentes.

Les oxydes retirés de la poussière jaune présentent en moyenne la composition suivante :

Sur SO^4H^2.........	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{2,01}$	jaune
A 110°.............	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,1}$	»
A 210°.............	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,65}$	noir

en évaluant comme eau le chlore retenu par l'oxyde. Ces oxydes font incandescence et fournissent après calcination une poudre rouge. Les composés sont identiques aux corps dérivés de sels ferriques. Au lieu de laisser le chlorure ferreux s'oxyder à l'air, on peut employer l'oxygène sous pression, surtout en présence d'eau. Le composé jaune ainsi formé est soluble, sa formule est

$$(Fe^2O^3)^{1,15}(ClH)^1(H^2O)^{1,2} \quad \text{ou} \quad Fe^{2,3}Cl^1(OH)^{4,56}.$$

L'oxydation du chlorure ferreux a lieu même en solution

alcoolique. Une solution d'acide chlorhydrique dans l'alcool absolu dissout le fer sans dégagement d'hydrogène. Exposée à l'air, elle fournit une gelée renfermant la modification γ de l'oxyde ferrique où l'alcool remplace l'eau.

Plus rapidement encore, on arrive à ces composés solubles, jaune d'or, par l'emploi des oxydants : acides nitrique, chlorique, nitrates, chlorates, surtout à chaud. Les composés jaunes contiennent tous un même hydrate : l'hydrate γ à 2^{mol} d'eau. L'identité des composés dus à l'oxydation des sels ferreux avec leurs dérivés des sels ferriques m'a amené à rechercher si le fer était bien à l'état de sesquioxyde dans tous les oxydes hydratés et j'ai constaté que le fer était toujours au maximum d'oxydation.

La température, le temps, l'humidité interviennent, dans la formation des combinaisons des hydrates γ, qu'ils proviennent des chlorures ferreux ou ferrique. La dilution joue aussi un rôle important. Dans le cas du chlorure ferrique, M. Krecke a déjà montré que les combinaisons jaunes n'apparaissent que si les solutions de chlorure ferrique contiennent 1 à 4 pour 100 de chlorure anhydre. La teneur en chlore des composés obtenus varie aussi avec la dilution, la température et le temps; elle est d'autant plus grande que la concentration est plus forte, la température plus basse et la durée de chauffe moindre. On arrive à l'oxyde pur au bout d'un certain temps. Cet oxyde retient d'autant moins d'eau que la solution était plus concentrée et que, par suite, une plus grande quantité d'acide a été mise en liberté. On s'explique dès lors pourquoi Sénarmont a pu obtenir l'oxyde ferrique anhydre en chauffant des solutions de chlorure ferrique en tubes scellés. Le composé jaune étant insoluble, l'éthérification se mesure aisément en analysant une partie aliquote de la liqueur et du dépôt.

Les combinaisons des hydrates γ se produisent dans d'autres circonstances : altération des solutions très éten-

dues de chlorure ferrique, attaque des métaux peu oxydables par le chlorure ferrique, modification lente des cristaux doubles de MM. Neumann et Frische (¹).

3. — Sels ferriques autres que le chlorure.

Pour les sels d'acides monovalents, les résultats obtenus sont presque identiques. Seule diffère la teneur en eau de l'hydrate séché sur l'acide sulfurique, les autres propriétés sont les mêmes. Les sels d'acides bivalents qui ne peuvent pas fournir de combinaisons d'hydrates α ou β se transforment très facilement par dialyse, et surtout par ébullition, en composés γ toujours insolubles. Le fluorure ferrique saturé incomplètement par l'ammoniaque laisse déposer le composé jaune $(Fe^2O^3)^1(FH)^1(H^2O)^1$ qui renferme un hydrate γ. Le sulfate ferrique dialysé ou bouilli laisse déposer des composés appelés sous-sulfates, sulfates basiques, décrits bien des fois et qui tous sont des combinaisons de l'hydrate γ. 1^{mol} d'acide sulfurique éliminée est remplacée par 2^{mol} d'eau. Les résultats relatifs à ces composés sont la copie fidèle de ceux indiqués déjà pour le chlorure.

En résumé, les hydrates γ possèdent les caractères suivants, qu'ils proviennent des sels ferreux ou ferriques. Ils retiennent plus de 1^{mol} d'eau à 10° et une ébullition même prolongée ne leur enlève pas cette molécule. Ils restent jaunes tant qu'ils possèdent cette molécule d'eau, puis ils deviennent noirs. Ils font incandescence et laissent un oxyde rouge parce qu'ils retiennent toujours avec une extrême énergie de l'acide. Débarrassés aussi complètement que possible de leur acide, les oxydes restent noirs par calcination. En outre, ces hydrates se

(¹) *Berichte*, 1885, p. 2890. — *Jahresbericht praktiche Chemie*, t. XVIII, p. 483.

dissolvent très difficilement dans l'acide nitrique et pas du tout dans le chlorure ferrique.

4. — Nature des combinaisons des hydrates γ.

Les solutions qui renferment les combinaisons des hydrates γ sont toujours louches et opalescentes. Desséchées, elles laissent des poudres ocreuses qui cessent de se redissoudre à partir du terme $Fe^2O^3 : Cl = 1,5 : 1$. Quoique très peu solubles ($0^g,900$ de fer par litre au maximum), elles possèdent un pouvoir colorant très intense; elles sont d'un jaune sale tandis que le corps précipité est d'un jaune d'or. La solubilité très faible de ces composés pourrait faire croire à une hydrolyse. Il n'en est rien, la solution obtenue après un long repos se conserve indéfiniment semblable à elle-même. Ces combinaisons sont très stables. Elles ne se troublent pas par une ébullition même prolongée et ne se transforment que très difficilement en corps rouges. Soumises à l'action du courant électrique, elles ne dégagent presque pas de chlore, même pour les premiers termes, et sont peu conductrices. Elles sont aussi moins acides que les combinaisons des hydrates α ou β. Traitées par des dissolutions salines ou des bases, elles précipitent lentement et retiennent avec énergie une grande partie de leur chlore. La substitution des radicaux acides a lieu en quantité variable suivant les conditions de la réaction, mais proportionnellement à la valence des divers acides.

De l'identité des hydrates γ, provenant des sels ferreux et des sels ferriques, on peut conclure que ces hydrates se rattachent à l'anhydride $Fe^2O(OH)^4$, lequel dérive de l'oxyde ferreux par simple fixation d'oxygène. La constitution des combinaisons de ces hydrates est alors très simple. Le premier terme serait $[Fe^2OCl(OH)^3]^n$ et, en substituant un oxhydrile à chaque atome de chlore

éliminé, on obtient la formule générale de récurrence

$$(Fe^2O)^n Cl^{n-p}(OH)^{3n+p}.$$

En l'appliquant aux composés étudiés pour lesquels $n = 1$, $4,2$ et $11,5$ on a

Calculé.	Trouvé.
$[Fe^2O Cl(OH)^3]^n$	$[Fe^2O Cl(OH)^3]^n$
$[(Fe^2O)^{4,2} Cl(OH)^{15,8}]^n$	$[(Fe^2O)^{4,2} Cl(OH)^{15,2}]^n$
$[(Fe^2O)^{11,5} Cl(OH)^{45}]^n$	$[(Fe^2O)^{11,5} Cl(OH)^{44,7}]^n$

L'accord est aussi satisfaisant que possible. A côté de la substitution de l'eau au chlore produite sous l'action de la dialyse en présence de l'eau existe une autre élimination du chlore due à la chaleur sèche. Le départ du chlore ayant toujours lieu à l'état d'acide chlorhydrique, quand on ne chauffe pas brutalement, il faut que la transformation ait lieu suivant l'équation

$$(Fe^2O)^n Cl^n(OH)^{4n} = (Fe^2O)^n Cl^{n-p} O^p (OH)^{4n-p} + p\,ClH.$$

Les résultats du calcul concordent avec l'expérience. Dans l'ébullition des combinaisons en présence d'acides, les deux réactions se produisent en même temps.

Par la dialyse, on arrive à un terme limite toujours le même, quel que soit l'acide du sel ferrique initial et tel que le rapport de l'oxyde à l'acide est 12. Dès lors, on peut supposer que 12^{mol} de sesquioxyde se sont unies pour former un noyau, une chaîne fermée, analogue à l'hexahydrobenzène. La formule générale de tous ces composés serait donc

$$(Fe^2O)^{12} Cl^{12-p}(OH)^{36+p}.$$

Cette constitution cyclique permettrait d'expliquer la grande stabilité de ces composés, l'énergie avec laquelle ils retiennent leur chlore, la difficulté qu'il y a à les saponifier, leur résistance au courant électrique, enfin leurs manières diverses de réagir avec les solutions salines. Une

telle constitution permet de prévoir des isomères et, de fait, suivant l'origine ou le mode de préparation des composés, on obtient des combinaisons de même composition chimique, les unes solubles, les autres insolubles, de couleur variée, qui ne diffèrent en apparence que par des caractères physiques. Peut-être par des réactions chimiques plus délicates, par des moyens de séparation moins grossiers isolera-t-on ces isomères, que la théorie permet de prévoir et qui existent en fait. Les hydrates γ sont donc des polymères de l'anhydride $[Fe^2O(OH)^4]^{12}$ obtenus sans élimination d'eau.

CHAPITRE II.

Oxydes δ.

1. — Formations et préparation.

D'autres composés jaunes opalescents prennent naissance dans des circonstances particulières. Ils se distinguent des précédents par leur solubilité plus grande, leur couleur plus foncée et par l'énergie moindre avec laquelle ils retiennent leur acide et leur eau de constitution. Les oxydes qu'on en retire, bruns ocreux, renferment moins d'eau que les oxydes γ. Ils ne font pas, ou presque pas, incandescence. Ces composés n'ont jamais été signalés. Leur étude est d'ailleurs très difficile parce qu'aucune loi ne semble présider à leur formation. Rarement ils se forment seuls. Ils apparaissent en même temps que les combinaisons α ou β quand on n'observe pas dans leur préparation les précautions que j'ai indiquées; presque jamais ils ne se produisent avec les composés γ. Dans les mélanges où ils se trouvent toujours en petite quantité, ils se déposent lentement, étant peu solubles dans l'eau, et insolubles soit dans le chlorure

ferrique, soit dans les composés α ou β. Pour les isoler, il est impossible d'employer l'éther, qui ne dissout aucune de ces combinaisons. Le seul procédé est de décanter la liqueur surnageante.

Les composés ocreux obtenus en préparant les combinaisons α ou β dans de mauvaises conditions en général sont des composés δ. L'étude des hydrates δ montre qu'ils dérivent des hydrates β ou d'autres hydrates dont je poursuis l'étude. Ainsi, en saturant une solution de chlorure ferrique concentrée avec des alcalis, des carbonates, on voit la solution noire et limpide se troubler, devenir opalescente et prendre une teinte jaunâtre. Le trouble augmente et un composé ocreux prend naissance, la transformation est au bout de quelque temps presque complète. La formation des composés δ peut se réaliser encore autrement. Si l'on sature incomplètement avec un alcali une solution même étendue de chlorure ferrique, il se forme un précipité qui lentement se transforme sous l'action de la liqueur salée surnageante. Après plusieurs mois, il se redissout encore en un liquide jaune opalescent. Deux de ces précipités présentent la composition suivante :

Sur SO^4H^2 : $(Fe^2O^3)^5(ClH)^1(H^2O)^7$ $(Fe^2O^3)^{12}(ClH)^1(H^2O)^{14.7}$

et leurs oxydes sont

Sur SO^4H^2 : $(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,36}$ $(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,12}$
à 110° : $(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,85}$ $(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,8}$

L'action des chlorures étrangers et des acides modifie les combinaisons β et les transforme en isomères δ. Une goutte d'acide chlorhydrique forme un cercle jaunâtre quand elle arrive au contact d'une solution α ou β; et la liqueur claire devient un peu opalescente. Au lieu d'acide chlorhydrique, on peut prendre du chlorure ferrique qui dépolymérise la molécule de la combinaison α ou β et la

transforme en composé δ. Sous l'action de la chaleur les combinaisons α et β se transforment en partie en composés δ sous l'action de l'acide mis en liberté. Ce mode de formation des combinaisons δ permet d'expliquer les faits signalés par M. Béchamp. Les composés bruns préparés par ce savant, évaporés à 40°, fournissent, quand leurs vernis sont encore solubles, des liqueurs plus claires que les liqueurs α primitives et légèrement opalescentes. Cette transformation provient du passage des composés α à l'état de composés β puis de ceux-ci à l'état de corps δ sous l'action de la chaleur ou de la concentration. En répétant plusieurs fois l'évaporation ou en élevant la température, on augmente naturellement la proportion des composés transformés. Même à froid, le phénomène peut se produire. Les vernis insolubles laissés par les composés α ou β peuvent dans certains cas fournir une solution jaune opalescente alors qu'en général, traités par l'eau, ils ne cèdent que de l'acide sans fer. Il suffit pour cela de les traiter par une quantité d'eau très faible.

2. — Nature des combinaisons δ.

Les solutions des combinaisons opalescentes δ desséchées forment des vernis qui se redissolvent encore pour des teneurs très faibles en chlore. Les solutions fortement colorées contiennent pourtant une faible quantité de fer. Elles se comportent vis-à-vis des réactifs et sont précipitées dans les mêmes conditions et de la même manière que les combinaisons β. Leurs oxydes sont des isomères des oxydes β, mais ils sont jaune brun au lieu d'être noirs. Ils se dissolvent peu dans l'acide nitrique et le chlorure ferrique et ils ne font pas incandescence. Leur poudre après calcination est plus rouge que celle des oxydes β. Enfin leur chaleur de combinaison avec l'acide chlorhydrique est beaucoup plus faible. Comme les hydrates β, les

hydrates δ contiennent une quantité d'eau variant de $1^{mol},5$ à 1^{mol} suivant qu'on la retire du premier ou du dernier terme. Ces deux termes paraissent contenir l'oxyde et l'acide dans le même rapport. Chauffés à 110°, les hydrates δ renferment moins d'une molécule d'eau.

Ces hydrates δ isomères des hydrates β formés sous l'action de la chaleur ou en présence d'une faible quantité d'eau dérivent de l'anhydride $Fe^2O(OH)^4$. La formule générale d'un hydrate est $Fe^{2n}O^{2n-1}(OH)^{2n-2}(OH)^4$, celle d'un composé obtenu avec élimination d'eau

$$[Fe^{2n}O^{2n-1}(OH)^{2n-2}]Cl^4, 4ClH + 4H^2O.$$

Ces formules sont établies en supposant que les hydrates δ comme les hydrates β proviennent de l'union de deux molécules d'oxyde; elles sont d'accord avec les résultats expérimentaux.

CHAPITRE III.

Oxydes λ.

1. — Oxyde de Péan de Saint-Gilles.

En 1856, Péan de Saint-Gilles [1] annonça que, sous l'action de l'eau bouillante, l'hydrate ferrique subissait une véritable modification isomérique. Après une ébullition de 7 à 8 heures, l'hydrate ferrique se transforme et possède alors les propriétés suivantes :

1° De jaune ocreux, sa couleur est devenue rouge brique et se rapproche tout à fait de celle que présente l'oxyde calciné;

---

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLVI, 1857, p. 47.

2° Il est à peine attaqué par l'acide nitrique concentré et bouillant;

3° En contact avec l'acide acétique et le ferrocyanure de potassium, il ne fournit pas de bleu de Prusse;

4° Chauffé jusqu'au rouge, il ne fait pas incandescence;

5° Quand il est complètement modifié, l'hydrate renferme au plus 1^{mol} d'eau.

Les recherches de Péan de Saint-Gilles ont porté en outre sur l'acétate ferrique et ses conclusions sont devenues classiques. Depuis ses travaux, on admet l'existence de l'hydrate $(Fe^2O^3)^4(H^2O)^4$ soluble dans l'eau. Péan de Saint-Gilles a d'ailleurs prévu l'objection provenant de l'existence d'une combinaison d'acide acétique avec un oxyde de fer très polymérisé et s'est efforcé de la réfuter. « Une combinaison chimique, dit-il, ne saurait exister; car si l'acide chlorhydrique dilué se combinait à l'oxyde rouge, l'acide sulfurique, acide plus puissant, se combinerait à plus forte raison. Or il n'en est rien. » Cet unique argument est sans valeur, parce que les sulfates de ces oxydes sont insolubles. Les recherches de Péan de Saint-Gilles n'ont jamais été reprises; Scheurer-Kestner et Debray se sont contentés, en obtenant des oxydes rouges solubles par chauffage des azotates en tube scellé ou des chlorures au bain-marie, de les assimiler à la modification soluble obtenue par Péan sans rechercher si ces divers composés rouges renfermaient des acides nitrique ou chlorhydrique.

MM. Wyrouboff et Verneuil (1), les premiers, ont émis une opinion contraire aux idées adoptées par tous et ont affirmé que l'oxyde soluble de Péan n'existait pas, que la modification rouge soluble était une combinaison d'un oxyde condensé avec un radical acide monovalent. Ils ont d'ailleurs obtenu les composés de Péan de Saint-Gilles

(1) *Bul. Soc. Chim.*, t. XXI, 1899, p. 137.

par une méthode entièrement nouvelle. J'ai cherché à élucider cette question tout aussi délicate que celles déjà exposées et où s'introduit une difficulté nouvelle, la très faible solubilité des composés étudiés. La nécessité de passer d'abord par tous les composés décrits ci-dessus et dont on connaît déjà la laborieuse préparation rend en outre le problème très ardu.

L'hydrate ferrique pur séché sur l'acide sulfurique a pour formule $(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{1,5}$ quand il provient d'un sel normal, ainsi que l'avait observé Berzélius pour un certain nombre de sels, et comme je l'ai vérifié pour beaucoup d'autres. Calciné, il laisse un oxyde brillant noir dont la poussière est à peine rougeâtre. Au contraire, quand il retient encore un peu d'acide et, en particulier, de l'acide chlorhydrique, il fournit un oxyde rouge après calcination. Si on laisse de l'hydrate ferrique pur au contact de l'eau bouillante, dans un vase en verre, pendant plusieurs heures et même pendant plusieurs jours, il reste toujours brun ocreux et ne devient jamais rouge brique, contrairement à l'affirmation de Péan de Saint-Gilles. La teneur en eau de cet hydrate insoluble ne correspond pas aux chiffres fournis par ce savant. M. Tommasi (¹) était arrivé aux mêmes conclusions. L'alcali mis en liberté par attaque du verre forme peut-être un ferrite. Au contraire, si l'on opère dans du platine, au bout de quelques heures l'hydrate, toujours insoluble, a changé de couleur. Il se combine avec une très grande facilité aux acides monovalents étendus, et sa teneur en eau est inférieure à 1^{mol}.

Voici les résultats obtenus pour une même durée d'ébullition avec de l'eau pure, des chlorures neutres (chlorure de sodium, de baryum), des chlorures acides (chlorure de cuivre) pris en quantité telle que, pour tous, il y eût dans un même volume d'eau 1^g de sesquioxyde anhydre

(¹) *Pubbl. del R. Inst. studi super. in Fir.*, 1879.

et 1g de chlore provenant du chlorure :

	Eau pure.	Na Cl.
Sur SO^4H^2 et à 110°.	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,37}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,4}$
» à 210.	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,28}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,28}$
	Ba Cl.	**Cu Cl².**
Sur SO^4H^2 et à 110.	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,5}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,4}$
» à 210.	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,32}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,3}$

Tous les oxydes rouges obtenus renferment au plus une demi-molécule d'eau. Ils sont insolubles, sauf dans le cas du chlorure de cuivre, où l'oxyde renferme un peu de chlore. L'oxyde insoluble rouge de Péan contenant près d'une molécule d'eau ne peut s'obtenir qu'en soumettant à l'ébullition de l'acétate ferrique, certaines combinaisons renfermant l'hydrate δ ou un hydrate ferrique incomplètement lavé, retenant du chlore, par exemple. L'hydrate employé par Péan n'était pas complètement débarrassé d'acide, puisque son oxyde calciné était rouge brique.

2. — Transformation des hydrates γ.

Le premier terme des combinaisons γ fournit, à 110°, un corps rouge soluble répondant à la formule $(Fe^2O^3)^1(ClH)^1$ ou $Fe^2O^2Cl(OH)$. Cette transformation est réversible. Au bout de peu de temps, la couleur rouge de la solution disparaît, la couleur jaune brun de la solution primitive revient. L'oxyde contient plus d'une molécule d'eau. Les composés moins riches en chlore se transforment aussi, mais à une température plus élevée; les combinaisons rouges obtenues alors ne sont plus solubles. D'autres composés se transforment en composés rouges et la teneur en eau de l'oxyde varie avec la nature de l'acide. Quand elle est voisine d'une molécule, les combinaisons rouges retiennent leur eau avec une grande énergie et même, en

présence d'acide après une longue ébullition, leur teneur en eau est supérieure à une demi-molécule. En versant du chlorure ferrique dans l'eau bouillante, de manière que la concentration soit de 2 pour 100, on obtient, en maintenant l'ébullition sur SO^4H^2 et à 110° pendant :

24 heures.	3 jours.	8 jours.
$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,99}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,7}$	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,6}$

Ces composés ne sont plus solubles. Avec l'acétate ferrique, de quelque manière qu'on opère, il se forme toujours un composé rouge soluble renfermant de l'acide acétique en quantité variable et l'on retrouve l'oxyde de Péan dont la teneur en eau est d'une molécule environ. Avec l'acide azotique, les composés α ou β retournent à l'état de composés γ. De nouvelles recherches sur cette transformation sont nécessaires.

Les solutions des composés γ ne se transforment par l'ébullition qu'en présence d'acide; sans acide, la teneur en eau de l'oxyde ne descend pas au-dessous d'une molécule, même après 8 jours d'ébullition. A sec, le premier terme se transforme, vers 300°, en un composé rouge insoluble ; la température de transformation s'élève ensuite avec les autres termes. En partant des sels ferreux, on peut préparer des dérivés rouges solubles. Une solution de chlorure ferreux soumise à l'ébullition a été oxydée par un courant d'air. Il s'est déposé un corps rouge soluble dans l'eau pure, dont la formule est $(Fe^2O^3)^4(ClH)^1(H^2O)^3$ et l'oxyde $(Fe^2O^3)^1(H^2O)^1$. Les cristaux de chlorure ferreux se transforment, vers 250°, en un corps rouge en partie soluble, dont la composition est voisine de la formule précédente.

En résumé, l'hydrate rouge de Péan λ, dont la teneur en eau est voisine de 1^{mol}, dérive des hydrates γ par l'action de la chaleur et en présence d'un acide. Il est rouge, insoluble et ne fait pas incandescence. Il se com-

bine aux acides étendus *monovalents* pour former des combinaisons *solubles* très pauvres en acide et opalescentes, qui peuvent en solution fixer de l'eau. Elles sont précipitées par la plupart des solutions salines, mais l'ammoniaque, la soude, leur enlèvent difficilement leur acide. L'ébullition ne modifie presque pas la teneur en eau de l'oxyde. L'eau remplace l'acide éliminé dans les composés qui semblent être constitués comme les corps γ. Leur formule générale serait $(Fe^2O^2)^n Cl^{n-p}(OH)^{n+p}$. Ces hydrates seraient donc des polymères de l'anhydride $[Fe^2O^2(OH)^2]$, formés sans élimination d'eau.

CHAPITRE IV.

Oxydes μ.

1. — Transformation des hydrates α, β et δ.

L'hydrate ferrique retiré des sels ferriques se transforme par l'ébullition en un oxyde rouge renfermant moins de $0^{mol},5$ d'eau. Tous ces hydrates rouges, provenant du sesquioxyde normal ou des oxydes condensés α ou β qui en dérivent, renferment au plus $0^{mol},5$ d'eau. MM. Wyrouboff et Verneuil (1) ont montré que les vernis, formés par les composés de M. Béchamp, se transforment à 200° en corps rouges solubles, dont les solutions opalescentes sont identiques, par leur aspect extérieur, aux composés de Péan de Saint-Gilles. Ce composé, peu soluble (0,085 pour 100), renferme très peu de chlore. J'ai appliqué ce procédé à toute une série de termes contenant les hydrates α et β. Pour tous, le dégagement du chlore a lieu à l'état d'acide chlorhydrique, si on ne les chauffe pas brutalement; et, pour tous, les vernis solubles se trouvent

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. XXI, 1899, p. 130.

transformés, après avoir été chauffés, en composés plus pauvres en eau, rouges et solubles. Ce phénomène, particulièrement remarquable, permet de distinguer les composés α et β. Le départ de l'acide chlorhydrique a lieu pour les vernis α à partir de 150°; il commence à 105° pour les vernis β. La transformation des vernis α et β en corps rouges a lieu aussi à des températures différentes. Le premier terme α se transforme à 180° et, à 120°, le terme correspondant des hydrates β. Enfin les hydrates rouges dérivés des combinaisons β retiennent plus d'eau que ceux dérivés des combinaisons α. Leurs combinaisons se dissolvent aussi plus facilement. Le mécanisme de cette transformation est très simple. Les vernis perdent d'abord de l'eau, puis de l'acide. Le composé α, $(Fe^2O^3)^{2,26}(ClH)^1(H^2O)^{3,1}$, perd de l'acide chlorhydrique à 180°. A ce moment, sa composition est sensiblement $(Fe^2O^3)^{2,26}(ClH)^1(H^2O)^{0,6}$. A 210° il devient rouge et soluble, alors que le vernis noir α était insoluble. Sa composition est exprimée par la formule $(Fe^2O^3)^{15,4}(ClH)^1(H^2O)^{4,6}$ et l'oxyde qu'il renferme est

Sur SO^4H^2, à 110°, à 210°....	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,32}$
» , à 310°..........	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,28}$

En le chauffant plus haut, on lui enlève un peu d'eau, des traces d'acide chlorhydrique, et on le rend insoluble. D'autres composés α, moins riches en chlore, fournissent les résultats suivants :

Composé initial.	Température de départ de l'acide.	Température de transformation.	Oxyde.
$(Fe^2O^3)^{4,1}(ClH)^1(H^2O)^{5,9}$	200°	300°	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,25}$
$(Fe^2O^3)^6(ClH)^1(H^2O)^{8,8}$	250°	320°	$(Fe^2O^3)^1(H^2O)^{0,22}$

Avec les combinaisons β, les résultats sont les mêmes.

Au fur et à mesure que la teneur en chlore diminue, la température de départ de l'acide chlorhydrique et celle de transformation s'élèvent. Les derniers termes laissent des poudres rouges insolubles. Les mêmes résultats se retrouvent avec d'autres acides que l'acide chlorhydrique. Mais, pour obtenir la transformation des oxydes α ou β, la présence d'un radical acide est toujours nécessaire et le composé rouge obtenu n'est soluble que si *l'oxyde rouge est combiné à un acide monovalent.* Dans le cas d'un acide polyvalent, le corps rouge obtenu est *insoluble;* en le traitant par l'ammoniaque, on en retire un oxyde rouge, qui peut se combiner aux acides monovalents en formant une solution rouge. Chauffé dans les mêmes conditions l'oxyde ferrique pur perd de l'eau sans devenir rouge. Il ne se dissout ensuite que très difficilement dans les acides monovalents en formant des sels ferriques.

La transformation des vernis α et β en combinaisons rouges étant due à une condensation nouvelle de l'oxyde sous l'action de la chaleur, j'ai été alors conduit à rechercher si cette condensation pourrait être obtenue à une température plus basse en prolongeant suffisamment l'action de la chaleur. L'expérience a confirmé ces prévisions. Contrairement à l'observation de M. Béchamp, l'ébullition modifie les combinaisons α ou β. Il se forme parfois un précipité et toujours, au bout d'un laps de temps variable avec la teneur en acide, une liqueur et un précipité rouges.

La nature du vase joue ici un rôle considérable et, dans le verre, il est impossible de transformer les termes plus polymérisés que $Fe^2O^3 : Cl = 4 : 1$. Dans le platine, il n'y a pas de limite à la transformation en prolongeant suffisamment l'ébullition. Tous les composés α et β, quelle que soit leur teneur en acide chlorhydrique, se transforment d'abord en corps jaunes puis en corps rouges et solubles; le composé obtenu est extraordinairement peu soluble à

côté du composé primitif. Le pouvoir colorant de ces combinaisons est considérable. Les oxydes que l'on retire ont des teneurs en eau voisines de $0^{mol},5$, toujours supérieures pour une même teneur en acide à celles des oxydes retirés des vernis chauffés. Peut-être est-ce pour cette raison que ces combinaisons sont plus solubles, surtout après évaporation à sec. Mais les oxydes sont les mêmes, car, si on les chauffe vers 200°, on trouve une teneur en eau identique pour les deux séries d'oxydes. Il en est de même pour les composés séchés dans le vide. Avec d'autres combinaisons, la transformation des hydrates α et β ne va pas au delà des hydrates jaunes γ (nitrates).

2. — Nature des combinaisons des hydrates μ.

Les solutions des hydrates μ sont d'un rouge moins vif que celui des solutions λ. Les combinaisons μ ne fixent pas d'eau pour revenir à l'état de combinaisons α ou β. Elles cèdent facilement leur acide aux alcalis; elles perdent de l'acide et de l'eau par dialyse. Il semble que l'on arrive ainsi à l'oxyde; la poudre rouge insoluble qui se dépose sur le dialyseur est très pauvre en acide. Les oxydes μ sont moins rouges que les oxydes λ. Séchés sur l'acide sulfurique ils sont noirs, les oxydes λ rouges. Leur teneur en eau est toujours inférieure à une demi-molécule.

Mais, comme les solutions λ, les solutions μ sont opalescentes; le fer et le chlore sont dissimulés aux réactifs; le sulfhydrate d'ammoniaque lui-même est sans action. Les solutions salines réagissent sur les solutions μ et les précipitent. Le précipité est définitivement insoluble, si l'acide est polyvalent. Les acides concentrés aussi les précipitent. Ces solutions sont très colorées et très peu solubles, aussi est-il difficile de déterminer la chaleur de combinaison des oxydes μ et de mesurer l'abaissement du point de congélation. Les oxydes μ, comme les oxydes λ,

ne font pas incandescence; ils sont insolubles dans les acides concentrés, mais se combinent aux acides monovalents étendus pour fournir des solutions rouges colloïdales. Ils dérivent avec perte d'eau de l'anhydride $[Fe^2O^2(OH)^2]$ par des condensations successives.

Leur formule générale semble être

$$[Fe^{4n}O^{2n}(OH)^{2n-2}](OH)^2,$$

celle de leurs composés obtenus par élimination d'eau

$$[Fe^{2n}O^{2n}(OH)^{2n-2}]Cl^2, 2ClH + H^2O.$$

CHAPITRE V.

Application à l'analyse chimique.

J'ai déjà proposé [1], il y a quatre ans, d'appliquer à l'analyse la propriété très remarquable que possèdent les combinaisons du sesquioxyde de fer condensé d'être précipitées par la plupart des sels d'acides polyvalents sous une forme rigoureusement insoluble. Cette méthode s'applique tout particulièrement aux aciers spéciaux; elle permet de séparer le fer de tous les métaux et d'entraîner avec le fer tous les métalloïdes ou plus exactement tous les corps possédant la fonction acide. Dans ce but, on chasse au bain-marie l'excès d'eau régale qui a servi à l'attaque. Le résidu maintenu quelque temps à 125° pour insolubiliser la silice et l'acide tungstique s'il y a lieu est repris par l'acide chlorhydrique et filtré pour le débarrasser de la silice et de l'acide tungstique. La liqueur filtrée est évaporée à sec au bain-marie, puis à 125° pour enlever la plus grande partie de l'acide chlorhydrique. On arrive ainsi très vite au composé contenant le fer et

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 686.

le chlore dans le rapport $Fe^2:Cl = 1:2$. En laissant lentement reprendre de l'eau à ce composé ou mieux en le plaçant dans la vapeur d'eau, presque tout se redissout. On verse alors tout l'ensemble, solution et résidu, dans de l'eau bouillante et, au bout de quelques instants d'ébullition, on ajoute du sulfate d'ammoniaque. Immédiatement se forme un précipité qui retient tout le fer avec les métalloïdes, si l'on a pris 1^g de fer et si la quantité du liquide soumis à l'ébullition est de 1^l. La quantité de sulfate d'ammoniaque nécessaire est très faible; pratiquement on peut prendre 1^g. Le fer se sépare ainsi de tous les métaux usuels : Ni, Co, Mn, Zn, Cd, etc. et du fer lui-même, quand il existe à l'état de sel ferreux, quand l'oxydation n'a pas été complète. Dans le cas où la liqueur renferme des chlorures volatils, on neutralise à froid aussi exactement que possible par l'ammoniaque au lieu d'évaporer à sec.

Le précipité ferrique retient tous les composés jouant le rôle d'acide; c'est pour cela que la séparation du fer et du chrome par ce procédé est difficile. Malgré toutes les précautions prises, il est difficile d'empêcher le chrome de s'oxyder un peu dès 125°. L'alumine (1) peut se séparer du fer intégralement à la condition de ne pas dépasser la température du bain-marie ou d'opérer sur les nitrates. Les métalloïdes s'enlèvent très facilement en lavant le précipité avec de l'ammoniaque chaude et avec une solution bouillante de sulfate d'ammoniaque. Il ne reste plus qu'un sulfate d'oxyde de fer condensé qu'une longue calcination transforme en sesquioxyde anhydre. Dès lors il est possible par cette méthode de peser le fer au lieu de le doser par différence. La séparation est plus rapide que

(1) On pourrait encore mettre à profit le fait que le fer à l'état de sel ferreux ne se condense pas tandis que l'alumine se polymérise. En réduisant le fer, l'alumine serait seule précipitée par le sulfate d'ammoniaque.

par le procédé à l'acétate parce que le précipité ferrique est moins gélatineux, moins volumineux.

La théorie de ces procédés analytiques résulte trop clairement des explications et des faits précédemment exposés pour qu'il soit utile d'y revenir. Ces recherches ont trouvé une confirmation dans les travaux, tout à fait indépendants, publiés par M. A. Gautier. Ce savant, reprenant la méthode de Berthier que j'avais généralisée deux ans avant, a affirmé que, par un procédé identique à celui que j'avais indiqué, on enlevait l'arsenic de la liqueur surnageante de telle manière qu'il en restait moins d'un milliardième. J'étais heureux de trouver dans les travaux d'un tel maître la confirmation de ce que j'avais vu et dit, à savoir que tout l'arsenic et tous les métalloïdes étaient entraînés intégralement. Pour l'arsenic, je l'avais vérifié à l'aide du procédé élégant de M. G. Bertrand.

CONCLUSIONS.

Par cette longue étude j'ai établi l'existence de six modifications au moins de l'hydrate ferrique, se différenciant les unes des autres par des propriétés physiques et chimiques et par leur teneur en eau. Deux d'entre elles, α et β, dérivent du sesquioxyde normal; les autres, toutes opalescentes, des deux anhydrides. Toutes sont des polymères de l'hydrate ferrique; mais leur polymérisation est différente : tantôt elle a lieu avec élimination d'eau par une sorte d'éthérification interne (α, β, δ et μ), tantôt elle se produit sans élimination d'eau (γ et λ). Dans chaque série, le passage d'un hydrate à un hydrate plus condensé est accompagné d'*un dégagement de chaleur,* les hydrates en se condensant deviennent *des bases de plus en plus fortes;* il en est de même quand un hydrate d'une série se transforme en un hydrate d'une autre série par élimination d'eau. Aussi cette transformation se produit-

elle facilement. La transformation inverse, quand elle a lieu, est au contraire lente, souvent impossible. Les hydrates δ et μ ne fixent jamais de l'eau pour revenir à l'état d'oxydes α ou β. *Aucun de ces oxydes n'est soluble,* même quand l'eau est remplacée par de l'alcool.

Pour exister à l'état de solutions, les divers oxydes doivent *être unis à des acides monovalents* et j'ai réussi à préparer des solutions de tous ces hydrates. L'union des divers hydrates condensés aux acides a lieu tantôt avec élimination d'eau (α, β, δ, μ), tantôt sans élimination d'eau par simple substitution (γ et λ). Dans le premier cas, la formation des combinaisons est analogue à celle des éthers (¹). Les secondes combinaisons sont comparables aux composés cycliques. On s'explique alors pourquoi, dans ces combinaisons dites *complexes,* le chlore et le fer sont dissimulés comme dans des composés organiques. Ces solutions très stables fournissent toutes des vernis incristallisables; elles sont colloïdales et réagissent sur les solutions salines, *conformément aux lois chimiques.* Leur poids moléculaire est très élevé, surtout dans les derniers termes.

Les hydrates en se condensant forment en effet une seule molécule renfermant un grand nombre de molécules de sesquioxyde dont l'ensemble jouant le rôle d'une seule base s'unit, suivant les lois de Proust et de Dalton, à un acide monovalent. Dès lors s'interprètent très facilement des faits contradictoires avec les idées classiques sur la constitution des sels : l'existence d'un sel très basique à réaction fortement acide. On sait que les premiers termes des composés α ou β attaquent le marbre. Les combinaisons d'oxydes condensés peuvent posséder une réaction acide comme les solutions de nombreux sels métalliques.

Une combinaison d'oxyde condensé et d'acide n'a rien

(¹) *Bull. Soc. chim.,* t. XXVII, 1902, p. 419.

qui doive surprendre. Dans les traités classiques se trouve depuis fort longtemps le fait inverse, l'exacte contre-partie. Qui hésite aujourd'hui à admettre des composés formés par l'union d'acides condensés et de bases? Ces sels formés par les acides condensés, étudiés pour la première fois par Graham lui-même, sont parfaitement caractérisés : pyrosulfates, pyrophosphates, métaphosphates et surtout pyrochromates. Sous l'influence de la condensation, la valence se modifie. Deux molécules d'acide orthophosphorique hexavalent forment un acide tétravalent, puis bivalent. Il en est de même pour les molécules d'oxydes et, pour le fer, on retrouve les mêmes faits signalés dans les terres rares par MM. Wyrouboff et Verneuil. La condensation des oxydes est grandement facilitée dans le cas du fer parce que cette condensation dégage de la chaleur et que, par suite, l'on arrive à un terme possédant l'énergie minimum. Ce composé limite fourni par la dialyse est une combinaison. M. Sabanajew [1] a déjà montré que l'acide tungstique colloïdal de Graham est un métatungstate de sodium; MM. Jordis et Kanter [2] ont prouvé que la silice soluble n'existait pas et se trouve unie, quand elle est dissoute, à un radical acide ou basique. Enfin l'altération des sels et des solutions ferreuses et ferriques se trouve expliquée, sans hypothèse invérifiable, par la simple étude des faits. On comprend aussi pourquoi certaines modifications sont réversibles (hydrates α ou β dérivés du sesquioxyde normal reproduisant les sels ferriques par l'action des acides) et d'autres ne le sont point (hydrates γ). J'étudierai prochainement les combinaisons analogues de l'aluminium et du chrome.

---

(1) *Z. f. an. Ch.*, t. XIV, 1897, p. 354.
(2) *Z. f. an. Ch.*, t. XXXV, 1903, p. 16-22.

SUR LA DÉTERMINATION QUANTITATIVE DE L'ARSENIC A L'ÉTAT DE PYROARSÉNIATE MAGNÉSIEN;

PAR M. JUAN FAGES VIRGILI.

Malgré ses nombreux inconvénients, la détermination de l'arsenic la plus fréquemment pratiquée est obtenue par précipitation et pesée de celui-ci, à l'état de pyroarséniate de magnésie. Cette méthode se prête d'ailleurs très bien aux séparations, mais elle comporte des causes d'erreur sur lesquelles nous voulons attirer l'attention. Celles-ci sont dues principalement aux pertes qui se produisent pendant l'incinération du filtre et la calcination du précipité et aussi à celles qui résultent de la solubilité de celui-ci.

Erreurs qui dépendent de l'incinération du filtre et de la calcination du précipité. — Mes expériences montrent que la perte, pendant l'incinération et la calcination, est très grande et tellement variable qu'elle rend impossible l'application des coefficients de correction. Même dans le cas où l'incinération est faite en présence de nitrate d'ammoniaque, la perte n'est pas diminuée, à moins cependant de chauffer modérément le précipité pendant quelques heures avant la calcination au rouge, pour empêcher la réduction par l'ammoniaque. A cause de cette réduction du pyroarséniate par les produits mêmes de la calcination, on conçoit que l'élimination du filtre, proposée par M. de Koninck, ne supprime pas les pertes, à moins d'effectuer la calcination très lentement.

Bien que ces faits soient connus, voici quelques résultats obtenus dans mes expériences.

TABLEAU I.

As			
existant.	trouvé.	Erreur.	Observations.
g	g	g	
0,08033	0,07404	0,00629	Incinération sans nitrate d'ammoniaque.
0,08033	0,07287	0,00746	Durée de calcination : 2 heures.
0,08033	0,07480	0,00553	Incinération avec nitrate d'ammoniaque.
0,08033	0,07415	0,00618	Durée de calcination : 2 heures.
0,08033	0,07561	0,00473	Incinération avec beaucoup de nitrate d'ammoniaque.
0,08033	0,07621	0,00412	Durée de calcination : 2 heures.
0,08033	0,07712	0,00321	Incinération avec beaucoup de nitrate d'ammoniaque.
0,08033	0,07787	0,00246	Durée de calcination : 4 heures.
0,08033	0,07960	0,00073	Élimination du filtre avec l'acide nitrique.
0,08033	0,08050	0,00017	Durée de calcination : 4 heures.

J'ai pensé que l'élimination du filtre, par dissolution au moyen de l'acide nitrique, du pyroarséniate qu'il a été mécaniquement impossible d'enlever, pourrait se faire en redissolvant la masse tout entière du précipité. Cette modification au procédé ordinaire améliore beaucoup les résultats, simplifie les manipulations et abrège la durée de l'analyse.

L'arsenic devra être précipité à la manière ordinaire, mais, dans la filtration et le lavage, il ne sera pas nécessaire de faire passer tout le précipité sur le filtre. Le précipité étant bien essoré et encore humide est dissous sur le filtre dans l'acide nitrique (D = 1,20) chaud, en recueillant la solution dans un creuset de porcelaine très mince et évasé; le filtre est lavé avec un peu d'eau bouillante, laquelle doit être évaporée au bain-marie dans le creuset.

Le lavage du filtre se continue avec de l'eau bouillante, en recevant maintenant le liquide dans le vase à précipitation; s'il retient encore un peu de précipité, on le dissoudra par quelques gouttes d'acide nitrique. Les liquides de lavage sont concentrés très rapidement dans une capsule plate et ajoutés au creuset.

La redissolution du précipité, le lavage du filtre et

l'évaporation à siccité du liquide se font dans un temps plus court que celui qui serait nécessaire pour la complète dessiccation du précipité.

Si le précipité recueilli dans le creuset est volumineux, on achèvera la dessiccation au bain d'air. La calcination du résidu très sec est facile et rapide. Elle dure environ 20 minutes à basse température, d'abord dans un creuset fermé jusqu'au moment où les vapeurs cessent de se dégager. On chauffe ensuite au rouge pendant 10 minutes.

J'ai constaté qu'une calcination plus prolongée n'est pas nécessaire. Le pyroarséniate magnésien qui en résulte est toujours d'un blan nacré, même dans les cas où la solution précipitée renferme de l'acide tartrique, des sulfures ou un autre réducteur.

J'ai réuni ci-dessous les résultats d'un certain nombre de dosages ainsi effectués, en indiquant le volume du filtrat et celui des liquides de lavage, utiles à connaître pour l'étude des autres causes d'erreur.

TABLEAU II.

As existant.	As trouvé.	Différence.	Volume des filtrations.	Volume des liquides de lavage.
g	g	g	cm³	cm³
0,08033	0,08070	+0,00037	65	85
0,08033	0,08040	+0,00007	85	129
0,08033	0,08026	—0,00007	95	139
0,16066	0,16048	—0,00018	120	210
0,16066	0,16031	+0,00025	123	202
0,04016	0,04022	+0,00006	40	70
0,04016	0,04006	—0,00010	43	74
0,01606	0,01592	—0,00014	15	55
0,01606	0,01574	—0,00032	20	53
0,08694	0,08693	—0,00001	81	130
0,43470	0,43600	+0,00130	450	650

Erreurs qui dépendent de la solubilité de l'arséniate ammoniaco-magnésien. — La solubilité de l'arséniate

ammoniaco-magnésien dans l'eau pure, dans l'eau ammoniacale et dans les solutions des sels ammoniacaux a été déterminée par plusieurs auteurs (Puller, Frésenius, Ducru, etc.). Les résultats ne sont pas concordants. Ces différences peuvent s'expliquer par les procédés de recherche et aussi par les difficultés de dosage de petites quantités d'arsenic.

Pour ma part, j'ai déterminé la solubilité dans l'eau pure et l'eau ammoniacale, en préparant une quantité relativement grande d'arséniate ammoniaco-magnésien, comme dans le cas d'un dosage. J'ai mis ce précipité, bien lavé, pendant plusieurs jours avec de l'eau pure ou ammoniacale et j'ai agité le liquide très fréquemment. J'ai filtré soigneusement et j'ai fait évaporer 250^{cm^3} du liquide dans un creuset pesé, comme s'il s'agissait d'un dosage d'arsenic. Enfin, j'ai ajouté quelques gouttes d'acide nitrique et j'ai calciné le résidu sec. J'ai soustrait, de l'augmentation de poids du creuset, le poids du résidu obtenu avec un volume égal d'eau pure ou ammoniacale en la soumettant au même traitement, après l'avoir conservée dans le même flacon qui avait servi à faire la solution saturée.

Le résultat de trois déterminations fut le suivant : une partie d'arséniate ammoniaco-magnésien anhydre se dissout à 17° dans 18762 d'eau ammoniacale à 2,5 pour 100.

La solubilité qu'on assigne dans les livres d'analyse est 1 pour 2788 pour l'eau et 1 pour 15786 pour l'eau ammoniacale.

En ne tenant pas compte de la solubilité dans l'eau, trop grande pour permettre d'employer l'eau pure dans les lavages, on remarquera que la solubilité dans l'eau ammoniacale ne donne pas exactement la perte par solubilité, puisque pendant le lavage on n'arrive pas à la saturation.

Pour déterminer la perte due à la solubilité du précipité, j'ai amené à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien

des quantités variables d'arsenic et j'ai opéré le lavage avec des volumes de liquide plus grands que ceux qu'on emploie ordinairement. Alors, j'ai continué le lavage jusqu'à ce que j'aie recueilli 250^{cm^3} de liquide ammoniacal qui ont été évaporés dans le creuset de porcelaine; le résidu a été additionné d'acide nitrique et enfin calciné. J'ai retranché du poids ainsi obtenu celui qui était laissé dans les mêmes conditions par l'évaporation et la calcination d'un volume égal d'eau ammoniacale. J'ai pu ainsi déterminer par le calcul la quantité d'arséniate ammoniaco-magnésien dissous dans 250^{cm^3} de liqueur.

Les chiffres obtenus ne sont pas toujours d'un accord absolu, comme il était à prévoir, parce que les lavages ne peuvent pas être faits d'une manière identique. Ainsi, la perte relative dans des lavages lents est plus grande que dans des lavages rapides. Il en est de même suivant que les quantités d'arséniate sont plus ou moins grandes ou que le lavage est fait sans aspiration ou avec aspiration. Il est impossible, dans la pratique, de réaliser des conditions identiques de lavage; j'indiquerai seulement les chiffres obtenus en opérant avec des masses variables de précipité, lavés de la même façon, sans aspiration, sur des filtres semblables.

TABLEAU III.

Arséniate		Arsenic correspondant à l'arséniate dissous.
lavé ([1]).	dissous dans 100^{cm^3}.	
g	g	g
0,4196	0,00451	0,00180
0,2098	0,00405	0,00168
0,1049	0,00373	0,00154

Cette solubilité équivaut respectivement à une perte de 1 partie d'arséniate anhydre, pour 22173, 24691 et 26810 parties d'eau ammoniacale.

([1]) Supposé anhydre.

Outre la perte inhérente au lavage, il faudra tenir compte de la perte résultant de l'arséniate ammoniaco-magnésien qui sature la solution précipitée et qui est variable avec la composition de celle-ci. Ainsi, la solubilité augmente avec la proportion de chlorure d'ammonium qu'elle contient et elle diminue avec la teneur en ammoniaque libre et avec un excès de mixture magnésienne.

Comme il est presque toujours impossible de faire la précipitation dans les mêmes conditions, j'ai recherché indirectement la perte par solubilité, dans la solution précipitée; après plusieurs déterminations, je suis arrivé à conclure que, si la solution ne contient que le chlorure d'ammonium de la mixture ou un peu plus, et si la proportion de mixture est seulement un peu plus grande que la quantité théoriquement nécessaire, la perte de l'arsenic par la solubilité de l'arséniate ammoniaco-magnésien dans la solution précipitée est un peu plus petite que dans un égal volume du liquide de lavage. J'ai adopté, comme perte moyenne expérimentale par ces deux causes, celle de $0^{g},001$ d'arséniate anhydre pour 30^{cm^3} du liquide total employé.

Cette perte est à peu près celle qui, comme correction toujours additive, a été acceptée par Frésenius et qu'il applique seulement au liquide de lavage, mais que j'estime applicable à la totalité du liquide utilisé, c'est-à-dire au premier filtratum et au liquide de lavage.

Comme il est plus commode d'exprimer la perte directement en arsenic (As), nous pouvons accepter que la perte due à la solubilité de l'arséniate ammoniaco-magnésien équivaut à $0^{g},0013$ d'arsenic pour 100^{cm^3} de liquide total.

Erreur qui dépend des impuretés du précipité. — Dans les nombreux dosages que j'ai faits, j'ai comparé les quantités d'arsenic existant avec les quantités trouvées

et j'en ai conclu que la perte indéniable par solubilité n'oblige pas nécessairement à une correction additive systématique. Dans plusieurs cas, elle conduirait à des chiffres trop forts.

Les chiffres du Tableau II sont déduits directement du pyroarséniate pesé, sans aucune correction.

Ces chiffres trop forts après correction, comme M. Puller (¹) le supposait déjà, s'expliquent parce que l'arséniate ammoniaco-magnésien n'est pas pur; j'ai confirmé ce fait, même en opérant sur une solution d'acide arsénique exempte de matières fixes, et il prouve la nécessité de n'employer qu'un très petit excès de mixture, qu'il convient d'ajouter goutte à goutte et très lentement.

Cette impureté de l'arséniate paraît tenir au volume relativement grand des cristaux qui se forment; ils facilitent la filtration et le lavage mais diminuent le coefficient d'absorption superficielle, en augmentant les impuretés incluses dans leur intérieur, impuretés que le lavage n'arrive pas à éliminer.

On voit donc que, dans certaines limites du volume total employé, la perte par solubilité du précipité peut être compensée par l'augmentation de poids du pyroarséniate, due aux impuretés qu'il renferme. Dans ce cas, la correction de solubilité rend le dosage inexact, au lieu de l'améliorer.

Si l'on n'a pas assez appelé l'attention sur ce fait, c'est qu'en pratiquant la calcination du précipité, et peut-être l'incinération du filtre à la manière habituelle, même en appliquant la correction additive de solubilité, on parvenait encore à des chiffres trop faibles, ou seulement exacts par hasard, parce que la correction compensait en tout ou en partie la perte produite par la calcination. Ceci

(¹) Puller, *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, t. X, 1871, p. 41.

explique pourquoi M. Ducru ([1]) obtenait des chiffres trop forts quand il incinérait et calcinait dans une atmosphère très oxydante; cela explique encore pourquoi dans les dosages du Tableau II, effectués sans incinération du filtre et en calcinant sans réduction, j'ai obtenu des nombres exacts sans correction.

L'existence des impuretés dans le précipité est démontrée par les résultats trop forts que l'on obtient non seulement en appliquant la correction de solubilité, soit même en ne l'appliquant pas, si l'on emploie des liqueurs concentrées ou des lavages insuffisants, mais encore par le poids trop fort du pyroarséniate obtenu avec une solution arsenicale contenant des matières fixes, avec un lavage n'entraînant pas de pertes par solubilité.

Pour bien mettre en évidence ces faits, j'ai effectué trois dosages, en lavant avec de l'eau distillée saturée d'arséniate ammoniaco-magnésien, et trois autres dosages avec de l'eau ammoniacale saturée du même sel.

TABLEAU IV.

As existant.	As trouvé.	Différence.	Volume du filtrat.	
g	g	g	cm³	
0,16066	0,16547	+0,00481	120	Lavé avec de l'eau saturée d'arséniate ammoniaco-magnésien.
0,08033	0,08332	+0,00299	65	
0,04016	0,04210	+0,00194	40	
0,16066	0,16456	+0,00390	125	Lavé avec de l'ammoniaque à 2,5 pour 100, saturée d'arséniate ammoniaco-magnésien.
0,08033	0,08213	+0,00186	30	
0,04016	0,04076	+0,00060	43	

On voit que, pour les six dosages qui précèdent, l'erreur est par excès, malgré la perte par solubilité de l'arséniate ammoniaco-magnésien dans la solution précipitée.

([1]) O. DUCRU, *Bull. Soc. chim. Paris,* t. XXIII, 1900, p. 904, *Thèse sur les arséniates ammoniacaux,* Paris, 1900.

L'erreur par excès est plus grande dans les trois premiers dosages, par suite de la solubilité relativement plus grande de l'arséniate ammoniaco-magnésien dans l'eau pure. Il en résulte que le poids de pyroarséniate est la somme de celui qui provient de l'arséniate précipité, de celui qui provient du liquide de lavage dont le précipité, le filtre, l'entonnoir et le vase à précipiter étaient imbibés.

Après avoir montré l'impureté du précipité, j'ai cherché les conditions les plus favorables pour compenser autant que possible la perte par solubilité. J'ai déduit, de nombreuses déterminations pratiques, que la dilution la meilleure est celle de 1 partie d'arsenic pour 3000 parties de liquide total (filtrat et liquide de lavage), ou des dilutions qui s'en rapprochent.

Dans ces conditions, il n'est ni nécessaire, ni utile de faire la correction de solubilité. Dans le cas contraire, il faut l'appliquer additivement si la dilution est plus grande et soustractivement lorsque la solution arsénicale est très concentrée ou le volume des liquides de lavage est moindre, par rapport au poids du précipité; c'est ce qui arrive souvent, si on lave un précipité un peu volumineux au moyen d'une trompe. Si nous comparons les résultats du Tableau II et les concentrations, on verra qu'ils n'ont pas besoin de correction, ou en tout cas une correction soustractive pour le dernier dosage.

Je vais indiquer d'autres déterminations, faites avec des volumes de liquide très différents, qui confirmeront tout ce que j'ai dit au sujet de la correction. J'insiste pour rappeler que toutes ces déterminations et les conclusions qui en découlent supposent que la solution arsenicale ne contient ni excès de chlorure d'ammonium, ni matières fixes et que la calcination a été faite avec le résidu d'évaporation de la solution nitrique de tout le précipité.

TABLEAU V.

As. existant.	As. trouvé.	Différence.	Volume du filtrat.	Volume du liquide de lavage.
g	g	g	cm³	cm³
0,04016	0,04076	+0,00060	43	85 (1)
0,04016	0,04014	—0,00002	96	80 (1)
0,08694	0,08693	—0,00001	81	150
0,08694	0,08640	—0,00054	141	156
0,08694	0,08423	—0,00271	84	376
0,43470	0,44060	+0,00590	450	290
0,43470	0,43600	+0,00130	450	650

Action des sels ammoniacaux. — L'action dissolvante du chlorure d'ammonium est confirmée par les deux déterminations suivantes :

TABLEAU VI.

As existant.	As trouvé.	Différence.	Volume du filtrat.	Volume du liquide de lavage.	Chlorure d'ammonium ajouté.
g	g	g	cm³	cm³	g
0,08694	0,08583	—0,00111	82	132	5
0,08694	0,08613	—0,00079	80	128	3

Le tartrate d'ammoniaque ne modifie guère la solubilité de l'arséniate ammoniaco-magnésien.

TABLEAU VII.

As existant.	As trouvé.	Différence.	Volume total du liquide.	Acide tartrique ajouté.
g	g	g	cm³	g
0,08694	0,08677	—0,00027	218	2,5
0,08694	0,08659	—0,00035	236	3

(1) Lavage avec de l'ammoniaque saturée d'arséniate ammoniaco-magnésien.

On conseille souvent de redissoudre le précipité ammoniaco-magnésien, obtenu en solution tartrique ammoniacale, dans l'acide nitrique ou chlorhydrique pour le reprécipiter ensuite par l'ammoniaque. En opérant la calcination du résidu de l'évaporation de la solution nitrique du précipité, comme je le fais, la reprécipitation est inutile puisque, pendant la calcination, il n'y a pas de réduction de l'arsenic et qu'on n'a pas à craindre la coloration jaune ou brune observée en opérant à la manière habituelle. D'autre part, la double précipitation oblige à deux lavages et, en augmentant le volume total du liquide employé, peut conduire à la même erreur que celle que l'on voulait éviter sans appliquer la correction.

Les deux déterminations suivantes ont été faites par double précipitation et ont conduit à des chiffres trop faibles.

TABLEAU VIII.

As existant.	As trouvé.	Différence.	Volume du liquide total.
g	g	g	cm³
0,08694	0,08631	—0,00063	356
0,08694	0,08564	—0,00130	389

Le sulfure d'ammonium n'augmente pas non plus la solubilité.

TABLEAU IX.

As existant.	As trouvé.	Différence.	Volume total du liquide.	Sulfure d'ammonium ajouté.
g	g	g	cm³	cm³
0,08694	0,08713	+0,00019	200	10
0,08694	0,08672	—0,00022	206	5

Le précipité, obtenu dans ces conditions, n'est jamais bien blanc, si nous opérons l'incinération et la calcination à la manière ordinaire ; il y a une perte considérable d'arsenic à l'état de sulfure, qui se volatilise. En faisant,

au contraire, la dissolution du précipité par l'acide nitrique, comme je l'ai déjà indiqué, presque tout le soufre restera sur le filtre et la petite quantité qui passe dans la liqueur est facilement oxydée par l'acide nitrique ou par le nitrate d'ammoniaque dans la première partie de la calcination. Le précipité restera blanc pendant toute la durée de la calcination.

Action des matières fixes de la solution. — L'existence des matières fixes dans la solution précipitée augmente les impuretés du pyroarséniate et cela se produit même si les matières fixes sont des sels alcalins solubles.

Les deux dosages suivants ont été faits avec une solution additionnée de 5^{g} de sulfate de sodium pour 100^{cm^3} de liquide.

As			Volume du liquide
existant.	trouvé.	Différence.	total.
g	g	g	cm³
0,08694	0,08833	+0,00145	217
0,04347	1,04525	+0,00178	133

Dans ces cas, très fréquents, il conviendra de faire la redissolution du précipité, suivie d'une nouvelle précipitation, mais alors le résultat sera corrigé, ou non, suivant le volume total du liquide employé.

Conclusions : 1° La simple calcination de l'arséniate ammoniaco-magnésien et l'incinération du filtre occasionnent toujours une perte qui peut être très grande et très variable; aussi est-il impossible d'introduire un terme de correction.

2° La dissolution, dans l'acide nitrique chaud, de tout le précipité, lavé et non desséché, suivie de l'évaporation de la solution et de la calcination du résidu dans un creuset de porcelaine, conduit rapidement et facilement à l'obtention du pyroarséniate magnésien pur, sans perte d'arsenic.

3° La solubilité de l'arséniate ammoniaco-magnésien dans l'ammoniaque à 2,5 pour 100, employée pour le lavage, est un peu plus grande que dans la solution précipitée supposée de la composition usuelle. La perte moyenne pour les deux solubilités est de $0^g,0013$ d'arsenic pour 100^{cm^3} du liquide total employé (somme du filtrat et des liquides de lavage).

4° La perte résultant de la calcination et de l'incinération étant supprimée, si l'on tient compte de la correction additive compensant la perte par solubilité, on est conduit à des résultats trop forts.

5° L'arséniate ammoniaco-magnésien retient toujours des impuretés dont le poids peut compenser l'erreur qui tient à la solubilité du précipité.

6° La dilution la plus convenable pour que la compensation des erreurs soit complète, ou presque complète, correspond à 1 d'arsenic pour 3000 du liquide total.

En général, dans la pratique, il arrivera que, pour les poids un peu élevés de précipité, le volume du liquide et, par conséquent, la dilution sont moindres que ceux qui sont indiqués. C'est le contraire qui arrive avec des poids faibles de précipité. Dans les analyses ordinaires, nous pouvons accepter, comme limites de tolérance, les dilutions de 1 pour 2500 et de 1 pour 3500, c'est-à-dire qu'entre les deux dilutions la correction n'est pas nécessaire.

Dans la pratique, nous pouvons procéder de la façon suivante : calculer l'arsenic directement du poids de pyroarséniate trouvé et multiplier ce poids successivement par 2500 et 3500. Si le volume total du liquide en centimètres cubes est compris entre ces deux produits, la correction ne sera pas nécessaire. Si le volume total employé est plus grand que le produit du poids de l'arsenic par 3500, il faudra faire une correction *additive* de $0^g,0013$ d'arsenic pour 100^{cm^3} de volume en excès. Si,

au contraire, le volume total est plus petit que le produit du poids de l'arsenic par 2500, il faudra soustraire de ce poids $0^g,0013$ par chaque 100^{cm^3} de liquide employé en moins.

Dans les analyses rigoureuses, on peut s'arranger de façon à obtenir la dilution de 1 pour 3000.

7° Les conclusions précédentes supposent que la solution précipitée ne contient pas de matières fixes, ni beaucoup de chlorure d'ammonium. Si l'excès de sel ammoniac n'est pas facile à éviter, il conviendra d'augmenter proportionnellement la quantité de mixture et d'ammoniaque libre pour compenser l'action dissolvante du chlorure d'ammonium.

8° Le tartrate et le sulfure d'ammonium ne modifient pas les conclusions précédentes, puisque ces sels n'augmentent pas la solubilité de l'arséniate ammoniaco-magnésien. Quand la calcination est opérée, comme nous l'avons indiquée, ces composés ne produisent pas la réduction de l'arséniate et la double précipitation n'est pas nécessaire.

9° L'existence de substances fixes dans la solution arsenicale augmente les impuretés du précipité. La correction proposée n'est plus applicable. Il faudra pratiquer une seconde précipitation dans la dissolution du premier précipité obtenue par l'acide nitrique. Ensuite, on pourra appliquer la correction en tenant compte du volume total de liquide employé dans les deux précipitations et dans les deux lavages.

SUR LA DÉCOMPOSITION DES ALCOOLS NITROBENZYLIQUES PAR LES LIQUEURS ALCALINES;

Par M. P. CARRÉ.

La décomposition de l'alcool ortho-nitrobenzylique par les liqueurs alcalines a déjà été mentionnée par différents auteurs. D'après Jaffé ([1]), cette décomposition fournit de l'acide azoxybenzoïque et du nitrotoluène; ce fait est en contradiction avec une expérience de Joh Maier ([2]), qui, en traitant les aldéhydes ortho-, méta- et para-nitrobenzoïques par la lessive de soude, obtint les acides azoïques correspondants; cet auteur admet, en effet, que ces acides azoïques résultent de l'oxydation et de la réduction simultanées des alcools nitrobenzyliques qui prennent naissance quand on fait agir la soude étendue sur les aldéhydes nitrés. M. Freundler ([3]) ayant répété l'expérience de M. Jaffé obtint des résultats différents; il m'a conseillé de poursuivre l'étude de cette réaction. Je me suis proposé de déterminer aussi la façon dont se comportent les acides méta- et para-nitrobenzyliques dans les mêmes conditions, afin de comparer la stabilité de ces trois alcools nitrés et leurs modes de décomposition, en présence des alcalis.

ACTION DES LIQUEURS ALCALINES SUR L'ALCOOL ORTHO-NITROBENZYLIQUE.

1° *Action de la soude aqueuse.* — L'alcool ortho-nitrobenzylique (50^g), chauffé à 100°, avec la soude

([1]) Hoppe Skyler's, *Zeitschrift für Phys.*, t. II, p. 55.
([2]) Joh Maier, *D. ch. G.*, t. XXXIV, 1901, p. 4134.
([3]) Freundler, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, p. 879.

aqueuse à 10 pour 100 (500g), est rapidement décomposé et donne une liqueur rouge limpide. La dissolution complète de l'alcool ortho-nitrobenzylique semble indiquer qu'il a été transformé en substances acides; cependant, la liqueur alcaline épuisée par l'éther abandonne une très faible quantité (1g) d'une huile dans laquelle on peut caractériser l'aldéhyde ortho-nitrobenzoïque et l'aldéhyde ortho-aminobenzoïque. Cette huile est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique; la solution additionnée de bichlorure de mercure fournit un précipité qui, après cristallisation dans l'eau chaude, se présente en belles aiguilles légèrement grisâtres, fusibles à 149°; leur analyse montre qu'il s'est formé un chloromercurate de l'aldéhyde ortho-aminobenzoïque, de formule

$$2C^6H^4\begin{cases}CHO\\NH^2.HCl\end{cases}, 3HgCl^2.$$

Substance, 0g,222; HgS, 0g,138; substance, 0g,222; AgCl, 0g,2255; substance, 1g,227; N, 2cm³,9 à 19° (H = 762). Soit en centièmes : Hg, 53,4; Cl, 25,1; N, 2,7. Calculé : Hg, 53,2; Cl, 25,2; N, 2,5.

Le dosage du chlore a été effectué sur la substance préalablement débarrassée du mercure par l'hydrogène sulfuré; en présence du mercure, les résultats sont, en effet, faussés par la dissolution d'une partie du chlorure d'argent sous l'influence des sels mercuriques.

La partie insoluble dans l'acide chlorhydrique, traitée par la para-nitrophénylhydrazine en liqueur acétique, fournit la para-nitrophénylhydrazone de l'aldéhyde ortho-nitrobenzoïque

$$C_6H_4(NO^2)—CH = N — NH—C_6H_4—NO^2$$

laquelle cristallise dans l'acide acétique en petits prismes rouges fusibles à 263°; le dosage de l'azote m'a fourni :

Substance, $0^{g},248$; N, $42^{cm^3},1$ à 17° (H = 757^{mm}). Soit en centièmes : N, 19,5. Calculé : N, 19,23.

La solution alcaline, débarrassée des aldéhydes amino- et nitrobenzoïque, est acidulée par l'acide chlorhydrique; elle fournit un abondant précipité (30^{g} environ) formé d'une partie résineuse et d'une partie solide. Le mélange, traité par l'alcool froid, abandonne la totalité de la partie résineuse, et laisse de l'acide ortho-azobenzoïque (11^{g} à 12^{g}). La résine soluble dans l'alcool présente des propriétés curieuses; cette résine est soluble dans les alcalis; elle réduit la liqueur de Fehling et la liqueur ammoniacale d'argent, elle est fortement colorée en rouge, ainsi que ses solutions, enfin elle se dissout dans l'alcool en toutes proportions. Cependant, lorsqu'on évapore sa dissolution alcoolique pour essayer de la faire cristalliser, ou bien lorsqu'on l'abandonne à elle-même, au contact de l'air, ou mieux, en présence de l'eau, elle se transforme peu à peu en une substance jaune très peu soluble dans l'alcool, insoluble à froid dans les alcalis et non réductrice. Cette transformation ne se produit plus si la résine, tout d'abord desséchée, a été mise en solution dans l'alcool absolu; elle paraît donc nécessiter la présence de l'eau. L'étude de la résine et de son produit de transformation nous a fourni l'explication de ce phénomène.

Il ne nous a pas été possible de faire cristalliser le produit résineux, mais celui-ci, dissous dans la quantité de soude strictement nécessaire et additionné de semicarbazide, nous a fourni une semicarbazone rouge, soluble dans les alcalis. Cette semicarbazone cristallise dans l'acide acétique en fines aiguilles rouges orangées fusibles à 240°; elle est très peu soluble dans l'alcool et dans le benzène. Son analyse montre que c'est la semicarbazone de l'aldé-

hyde acide ortho-azobenzoïque

$$\begin{array}{cc} CO^2H & CH = N - NH - CO - NH^2 \\ C_6H_4 - N = N - C_6H_4 & \end{array}$$

Substance, 0g,312; CO^2, 0g,659; H^2O, 0g,119; substance, 0g,228; N, 44^{cm^3},1 à 16° (H = 758). Soit en centièmes : C, 57,6; H, 4,25; N, 22,4. Calculé : C, 57,87; H, 4,18; N, 22,5.

J'ai préparé également l'oxime de cet aldéhyde acide azobenzoïque

$$\begin{array}{cc} CO^2H & CH = N - OH \\ C_6H_4 - N = N - C_6H_4 & \end{array}$$

laquelle cristallise dans l'acide acétique en paillettes rouge orangé fusibles à 232°, peu solubles dans l'alcool et dans le benzène. L'analyse donne les résultats suivants :

Substance, 0g,257; CO^2, 0g,585; H^2O, 0g,0985; substance, 0g,24; N, 32^{cm^3},1 à 16° (H = 760). Soit en centièmes : C, 62,1; H, 4,27; N, 15,4. Calculé : C, 62,49; H, 4,09; N, 15,6.

Cette semicarbazone et cette oxime ne sont pas altérées par l'eau à froid et restent solubles dans les alcalis.

La substance jaune, qui résulte de la transformation de l'aldéhyde acide azobenzoïque, se présente, après cristallisation dans l'alcool, en lamelles jaunâtres, fusibles vers 294°. Cette substance a déjà été signalée par M. Freundler [1], au cours de ses recherches sur les azoïques orthosubstitués; il a montré que sa composition centésimale répond à la formule $(C^{14}H^8N^2O^2)^n$. L'ébullioscopie de ce corps en solution pyridique indique que sa formule est $C^{28}H^{16}N^4O^4$:

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, p. 881.

Substance, $1^g,072$; dissolvant, $15^g,1$; $a = 0°,41$;

$$M = \frac{2950 \times 1,072}{0,42 \times 15,1} = 498.$$

Calculé : 472.

Une longue ébullition avec la soude finit par dissoudre le composé $C^{28}H^{16}N^4O^4$; la solution alcaline, acidulée par l'acide chlorhydrique, abandonne de l'acide ortho-hydrazobenzoïque. D'autre part, il est possible de reproduire ce corps $C^{28}H^{16}N^4O^4$, avec un faible rendement il est vrai, en chauffant l'acide ortho-hydrobenzoïque.

Les résultats qui précèdent, ainsi que la comparaison de la transformation de cet aldéhyde acide, avec celles observées par M. Freundler (1) sur l'aldéhyde ortho-azobenzoïque, m'ont conduit à admettre le processus suivant pour la formation du composé $C^{28}H^{16}N^4O^4$. L'aldéhyde acide azobenzoïque subirait, en présence de l'eau, une oxydation et une réduction simultanées pour donner de l'acide ortho-hydrazobenzoïque, lequel, à l'état naissant, serait ensuite déshydraté :

$$C_6H_4(CHO)-N=N-C_6H_4(CO^2H) + H^2O \rightarrow C_6H_4(CO^2H)-NH-NH-C_6H_4(CO^2H) - H^2O \rightarrow C^{28}H^{16}N^4O^4.$$

La liqueur acide séparée de l'acide ortho-azobenzoïque et de l'aldéhyde acide ortho-azobenzoïque est additionnée d'un sel de cuivre en solution acétique; il se forme un précipité d'anthranilate de cuivre qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, m'a fourni environ 4^g d'acide anthranilique.

La décomposition de l'alcool ortho-nitrobenzylique par la soude aqueuse fournit donc, en majeure partie, de l'al-

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, p. 865.

déhyde acide ortho-azobenzoïque, de l'acide ortho-azobenzoïque et, en plus faible quantité, de l'acide anthranilique, les aldéhydes ortho-amino- et ortho-nitrobenzoïques. Lorsque cette décomposition est produite par de la soude plus étendue, la proportion d'acide anthranilique augmente aux dépens des quantités d'acide azobenzoïque et d'aldéhyde acide azobenzoïque. Dans aucun cas, je n'ai rencontré d'ortho-nitrotoluène, ni d'acide ortho-azoxybenzoïque, contrairement aux indications de M. Jaffé.

2° *Action de la soude alcoolique.* — La soude alcoolique réalise une décomposition différente de celle produite par la soude aqueuse. Les substances formées sont, à très peu de chose près, les mêmes que celles obtenues par M. Freundler (*loc. cit.*), en étudiant la réduction de l'alcool orthonitrobenzylique en solution alcaline par la poudre de zinc.

50^g d'alcool *o.*-nitrobenzylique ont été dissous dans 250^g d'alcool ordinaire, additionnés de 100^g de lessive de soude et chauffés au bain-marie; la décomposition est très rapide, et lorsque la teneur en soude est plus élevée, elle provoque une vive ébullition de l'alcool; on évapore l'alcool, on étend d'eau et l'on extrait par l'éther. La solution éthérée abandonne un mélange de substances (2^g), qui est distillé dans le vide sous 20^{mm}-25^{mm}. La fraction qui passe au-dessous de 150° abandonne des cristaux qui, séparés de la partie liquide et purifiés par cristallisation dans le chloroforme, ont été identifiés avec l'alcool ortho-aminobenzylique (fusible à 81°). La partie liquide entraînée par la vapeur d'eau fournit un mélange d'aldéhyde ortho-aminobenzoïque et d'anthranile; j'ai réussi à séparer ces deux corps, par l'intermédiaire de leurs chloromercurates; celui d'anthranile est, en effet, presque insoluble dans l'eau froide, tandis que celui de l'aldéhyde ortho-aminobenzoïque est assez soluble; ce dernier a été identifié avec celui précédemment obtenu. Quant au chlo-

romercurate d'anthranile ainsi préparé, il fond à 178° [1], et dérive bien de l'anthranile comme le montre le dosage du mercure :

Subst. $0^g,422$; HgS, $0^g,254$. Soit en centièmes : 51,6. Calculé : 51,4.

La formation de l'anthranile en liqueur alcaline constitue, ainsi que l'a fait remarquer M. Freundler (*loc. cit.*), une preuve de plus contre sa formule amidique.

La distillation du mélange provenant de l'extraction à l'éther n'a pas été poursuivie, car le résidu se trouvait en quantité trop faible; ce résidu fournit un chloroplatinate fusible à 222°-223°, probablement le chloroplatinate de l'alcool indazyl-*o*.-benzylique [2].

La liqueur alcaline, épuisée par l'éther, est acidulée par l'acide chlorhydrique; elle abandonne un mélange d'acide indazyl-*o*.-benzoïque, et d'aldéhyde acide *o*.-azobenzoïque. L'acide indazyl-*o*.-benzoïque, séparé par dissolution dans l'éther, constitue le produit principal de la réaction (27^g) ; la partie insoluble dans l'éther (12^g) est résineuse et présente toutes les propriétés de l'aldéhyde acide *o*.-azobenzoïque.

La solution chlorhydrique additionnée d'un sel de cuivre en liqueur acétique fournit un précipité d'anthranilate de cuivre, qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, m'a donné environ 1^g d'acide anthranilique.

Les produits principaux formés par l'action de la soude alcoolique sur l'alcool orthonitrobenzylique sont donc l'acide indazyl-*o*.-benzoïque et l'aldéhyde acide *o*.-azobenzoïque; il se forme aussi, en très faible quantité, l'alcool *o*.-aminobenzylique, l'aldéhyde *o*.-aminobenzoïque, l'anthranile, l'acide anthranilique et l'alcool indazyl-*o*.-benzylique.

L'éthylate de soude agit d'une façon analogue à la soude

(1) BAMBERGER, *D. ch. G.*, t. III, 1901, p. 3875.

(2) FREUNDLER (*loc. cit.*).

alcoolique, avec cette petite différence que la proportion du groupement alcool non altéré dans l'alcool *o*.-nitrobenzylique est un peu plus élevée.

Si nous examinons les résultats précédents, nous voyons que, sous l'influence de la soude aqueuse, l'alcool *o*.-nitrobenzylique subit des phénomènes d'oxydation et de réduction aux dépens de son groupement nitré et de son groupement alcool; ce dernier disparaît complètement pour être transformé en groupement acide ou en groupement aldéhydique. Sous l'influence de la soude alcoolique, la réduction du groupe NO^2 s'effectue en partie aux dépens de l'alcool introduit, en partie aux dépens de l'alcool *o*.-nitrobenzylique; nous retrouvons alors des composés alcooliques, et des composés indazyliques qui peuvent provenir de la déshydratation d'alcools azoïques ainsi que l'a établi M. Freundler (*loc. cit.*).

ACTION DES LIQUEURS ALCALINES SUR L'ALCOOL MÉTA-NITROBENZYLIQUE.

L'alcool méta-nitrobenzylique a été préparé d'après les indications de Becker [1]; on laisse en contact 2 parties de méta-nitrobenzaldéhyde, 1 partie de soude et 6 parties d'eau; en agitant le mélange par un courant d'air, la réaction est terminée en 5 ou 6 heures. L'alcool formé est extrait à l'éther, puis distillé dans le vide; lorsque la distillation de cet alcool est effectuée dans un vide insuffisant, sous une pression de 8^{cm} à 10^{cm} par exemple, il est partiellement décomposé; il se forme un produit presque insoluble dans l'alcool froid, qui cristallise dans ce dissolvant en aiguilles blanches fusibles à 114°. J'ai vérifié que ce produit provenait bien de l'action de la chaleur sur l'alcool méta-nitrobenzylique, en chauffant vers 250°, à l'air libre, de l'alcool métanitrobenzylique pur, ne précipitant pas par l'alcool; ce carac-

(1) *D. ch. G.*, t. XV, p. 2090.

tère permet, en effet, d'y reconnaître de faibles quantités du produit de décomposition ; l'étude de ce dernier sera poursuivie.

Action de la soude aqueuse. — L'alcool méta-nitrobenzylique (25^g) chauffé à 100° avec la soude aqueuse à 10 pour 100 (50^g) pendant 1 heure environ, est complètement décomposé ; cette décomposition est plus lente que celle de l'alcool ortho-nitré. Il reste, après refroidissement, 10 à 12 pour 100 d'une substance insoluble qui est essorée, lavée à l'eau, puis avec de l'eau légèrement acidulée pour éliminer les dernières traces de soude. Cette substance est très soluble dans l'alcool, moins soluble dans le benzène, et cristallise dans ce dernier dissolvant en longues aiguilles très faiblement jaunâtres, fusibles à 86° ; ce corps est de l'alcool méta-azoxybenzylique ; en effet, il renferme deux groupements alcools puisqu'il donne un dérivé dibenzoylé, et il présente la transposition des azoxy sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, qui le transforme en un azoïque rouge ; son analyse répond d'ailleurs à la formule :

CH^2OH CH^2OH

C_6H_4 — N — N — C_6H_4 (N—N pontés par O)

Subst., $0^g,226$; CO^2, $0^g,543$; H^2O, $0^g,113$; subst., $0^g,384$; N, $35^{cm^3},9$ à 17° ($H = 766^{mm},5$). Soit en centièmes : C, 65,4 ; H, 5,55 ; N, 10,75. Calculé : C, 65,1 ; H, 5,42 ; N, 10,85.

Cet alcool méta-azoxybenzylique traité par le chlorure de benzoyle en présence de pyridine fournit un dérivé dibenzoylé :

$CH^2O.CO\,C^6H^5$ $CH^2.O.CO\,C^6H^5$

C_6H_4 — N — N — C_6H_4 (N—N pontés par O)

qui cristallise dans l'alcool en lamelles blanches fusibles à 97°; il est très soluble dans la pyridine, très peu soluble dans le benzène, assez soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid. Son analyse donne les résultats suivants : subst. : 0g,208; CO^2, 0g,5495; H^2O, 0g,0915. Soit en centièmes : C, 72,05; H, 4,9. Calculé : C, 72,1; H, 4,72.

La liqueur alcaline précipitée par l'acide chlorhydrique abandonne un mélange d'acide méta-nitrobenzoïque et d'acide méta-azoxybenzoïque; en effet, l'eau bouillante sépare de ce précipité un corps blanc (1g à 2g) fusible à 141°; la majeure partie (15g à 16g) est presque insoluble dans les dissolvants usuels; on peut la faire cristalliser dans l'acide acétique qui, à l'ébullition, en disssout 0,50 pour 100, et laisse déposer par refroidissement des aiguilles microscopiques presque blanches qui fondent en se décomposant (sur le bloc Maquenne), vers 345° (on indique 320° pour le point de fusion de cet acide, mais cette température ne répond probablement pas au point de fusion instantané de l'acide méta-azoxybenzoïque). L'analyse de cet acide concorde du reste avec la formule $C^{14}H^{10}N^2O^5$.

Subst., 0g,24; CO^2, 0g,517; H^2O, 0g,08. Soit en centièmes : C, 58,8; H, 3,6. Calculé : C, 58,74; H, 3,49. De plus il est transformé par l'acide sulfurique concentré en un azoïque rouge.

La décomposition de l'alcool méta-nitrobenzylique par la soude aqueuse fournit donc de l'alcool méta-azoxybenzylique, de l'acide méta-nitrobenzoïque, et de l'acide méta-azoxybenzoïque; ce dernier constitue le produit principal de la réaction.

La soude alcoolique réalise une décomposition différente et plus rapide de l'alcool méta-nitrobenzylique. Il se forme 8 à 10 pour 100 d'une substance insoluble dans les alcalis, très soluble dans l'alcool, et qui cristallise

dans le benzène en belles aiguilles orangées fusibles à 106°; cette portion est formée d'alcool méta-azobenzylique

$$\text{CH}^2\text{OH} \quad \text{CH}^2\text{OH}$$
$$C_6H_4-N=N-C_6H_4$$

ainsi que le prouve l'analyse :

Subst., $0^g,310$; CO^2, $0^g,793$; H^2O, $0^g,165$; subst., $0^g,355$; N, $36^{cm^3},1$ à $17°$ ($H = 755$). — Soit en centièmes : C, 69,7; H, 5,9; N, 11,6. — Calculé : C, 69,42; H, 5,78; N, 11,57.

Cet alcool, traité par le chlorure de benzoyle, fournit un dérivé dibenzoylé, presque insoluble dans le benzène, qui cristallise dans l'alcool en lamelles orangées, moins foncées que l'alcool dont il dérive, fusibles à 124°, et dont l'analyse répond à la formule :

$$\text{CH}^2\text{O.CO.C}^6\text{H}^5 \quad \text{CH}^2\text{O.CO.C}^6\text{H}^5$$
$$C_6H_4-N=N-C_6H_4$$

Subst., $0^g,245$; CO^2, $0^g,671$; H^2O, $0^g,11$. — Soit en centièmes : 74,6; H, 4,98. — Calculé : C, 74,66; H, 4,88.

La liqueur alcaline, séparée de l'alcool méta-azobenzylique, et acidulée par l'acide chlorhydrique, fournit un précipité jaune constitué par de l'acide méta-azobenzoïque, lequel cristallise dans l'acide acétique en aiguilles microscopiques jaunes, fusibles en se décomposant vers 340°, et pour lesquelles l'analyse donne les résultats suivants :

Subst., $0^g,27$; CO^2, $0^g,6155$; H^2O, $0^g,094$. — Soit en centièmes : C, 62,1; H, 3,8. — Calculé : C, 62,2; H, 3,7.

La liqueur chlorhydrique séparée de l'acide azoben-

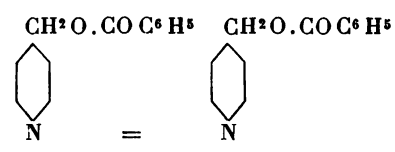
zoïque ne précipite pas sensiblement par les sels de cuivre en liqueur acétique; ce qui indique l'absence d'acide amino-benzoïque.

La décomposition de l'alcool méta-nitrobenzylique par les liqueurs alcalines est donc beaucoup moins complexe que celle de l'alcool ortho-nitrobenzylique; elle fournit uniquement des produits d'oxydation du groupement alcool, et de réduction du groupement nitré, réduction qui s'effectue aux dépens du groupement alcool dans le cas de la soude aqueuse, et à la fois aux dépens du groupement alcool et de l'alcool éthylique dans le cas de la soude alcoolique; cependant la proportion du groupement alcool non altéré dans ce dernier cas est plus faible que dans le cas de l'alcool ortho-nitrobenzylique. Enfin, il ne se forme pas de produits aminés.

ACTION DES LIQUEURS ALCALINES SUR L'ALCOOL PARA-NITROBENZYLIQUE.

Action de la soude aqueuse. — L'alcool para-nitrobenzylique est décomposé par la soude aqueuse, plus rapidement que l'alcool méta, mais plus lentement que l'alcool ortho-nitré. Chauffé avec la soude aqueuse à 10 pour 100, il paraît se dissoudre entièrement, mais la liqueur abandonne, après refroidissement, une faible proportion (6 à 7 pour 100) de substances insolubles dans la liqueur alcaline; cette portion lavée à l'eau, puis avec de l'eau légèrement chlorhydrique, et desséchée à 100°, est peu soluble dans l'alcool et le benzène; elle est constituée par un mélange, pour lequel j'ai dû me borner à caractériser les composants par leurs dérivés. Il s'y trouve de l'aldéhyde para-azobenzoïque, qui en forme la plus grande partie, avec une quantité un peu plus faible d'alcool para-azobenzylique. Ce mélange traité par la phénylhydrazone en liqueur acétique fournit, en effet,

la diphénylhydrazone de l'aldéhyde para-azobenzoïque [1], fusible à 278°, facilement reconnaissable à la coloration bleue qu'elle fournit avec l'acide sulfurique concentré; traité par le chlorure de benzoyle, il fournit un composé qui, purifié par cristallisation dans l'alcool, forme de fines aiguilles rouges fusibles à 164°, identique avec le dérivé benzoylé préparé à partir de l'alcool para-azobenzylique; son analyse répond à la formule :



Subst., $0^g,314$: CO^2, $0^g,862$; H^2O, $0^g,144$. — Soit en centièmes : C, 74,75; H, 5,09, — Calculé : C, 74,65; H, 4,88,

Il m'est arrivé aussi de rencontrer, dans cette portion insoluble dans les alcalis, des traces ($0^g,1$ à $0^g,2$) d'une substance jaune, presque insoluble dans l'alcool, fusible vers 224°, qui paraît être identique avec l'éther formylphénylique de la para-nitrobenzaldoxime [2] décrit par F.-J. Alway. La proportion de cette substance augmente très légèrement lorsque la décomposition de l'alcool para-nitrobenzylique est effectuée sous l'influence de soude plus concentrée.

La liqueur alcaline, séparée des corps précédents et précipitée par l'acide chlorhydrique, fournit un mélange d'acide para-nitrobenzoïque (10 pour 100 environ) et d'acide para-azobenzoïque (60 pour 100 environ); ces deux composés ont été séparés par cristallisation dans l'acide acétique, il se dépose d'abord des aiguilles microscopiques, rouges, qui se décomposent sans fondre vers 330°, et qui sont formées d'acide para-azobenzoïque;

---

(1) FREUNDLER, *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, 1904, p. 454.

(2) *D. ch. Gesell.*, t. XXXVI, 1903, p. 2307.

après concentration il se dépose de l'acide para-nitrobenzoïque (fusible à 238°, après purification). La quantité d'acide nitrobenzoïque, obtenue dans ce cas, est un peu plus élevée que celle fournie dans les mêmes conditions par l'alcool méta-azobenzylique.

La décomposition de l'alcool para-nitrobenzylique par la soude aqueuse fournit donc, comme produits principaux, de l'acide para-azobenzoïque, et de l'acide para-nitrobenzoïque, à côté de faibles quantités d'aldéhyde para-azobenzoïque et d'alcool para-azobenzylique, et des traces d'éther formylphénylique de la para-nitrobenzaldoxime.

La soude alcoolique transforme l'alcool para-nitrobenzylique en acide para-azobenzoïque (70 pour 100) et en alcool para-azobenzylique (8 à 10 pour 100) qui cristallise dans l'alcool en aiguilles rouges fusibles à 178° (1), et avec lequel j'ai aussi préparé le dérivé benzoylé cité plus haut.

La décomposition de l'alcool para-nitrobenzylique par les liqueurs alcalines se rapproche donc beaucoup plus du cas de l'alcool méta que de celui de l'alcool ortho-nitré; elle ne fournit pas non plus de dérivés aminés.

CONCLUSIONS.

Les alcools ortho-, méta- et para-nitrobenzyliques subissent, en liqueur alcaline, des phénomènes d'oxydation et de réduction aux dépens de leurs groupements nitrés et de leurs groupements alcools. La stabilité de ces trois alcools vis-à-vis des alcalis croît du dérivé ortho, au dérivé méta, en passant par le dérivé para. La décomposition de l'alcool ortho se distingue de celle des alcools méta et para par sa plus grande rapidité, et par la forma-

---

(1) FREUNDLER, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, 1904, p. 877.

tion de substances qui résultent de la facilité de réaction des groupements situés en ortho, tandis que les alcools méta et para fournissent exclusivement des produits qui résultent de l'oxydation du groupement alcool, ou de la réduction du groupement nitré. L'alcool ortho-nitré se différencie encore par la présence, dans ses produits de décomposition, de substances aminées qui ne se forment pas avec les alcools méta- et para-nitrobenzyliques.

RECHERCHES SUR LA DISSOCIATION DES CARBONATES ALCALINS;

PAR M. PAUL LEBEAU.

Les carbonates métalliques sont, pour la plupart, facilement décomposés, sous l'action de la chaleur, en donnant un oxyde métallique et de l'anhydride carbonique. Les températures auxquelles commencent ces décompositions pour les différents carbonates varient dans des limites assez étendues. Elles se produisent à des températures relativement peu élevées pour les carbonates des métaux lourds, alors que, pour les carbonates alcalino-terreux, elles ne deviennent notables qu'au-dessus du rouge. On attribue aux carbonates alcalins une stabilité beaucoup plus grande et on les considère généralement comme pouvant être fondus sans décomposition, mais aucune expérience précise ne paraît avoir été faite jusqu'ici sur ce sujet. Le présent travail a été entrepris dans le but de combler cette lacune dans nos connaissances sur les propriétés de ces importants composés.

CARBONATE DE LITHIUM.

Le carbonate de lithium a été surtout étudié par M. Troost qui en a décrit les principales propriétés dans son important Mémoire sur le lithium et les sels de lithine. Il a insisté particulièrement sur la décomposition de ce carbonate sous l'action de la chaleur. Cette décomposition commence, d'après ce savant, bien avant la température de fusion et se poursuit ensuite d'abord rapidement, puis plus lentement. En maintenant le sel pendant 1 heure à la température la plus haute que peut fournir la lampe-forge de Deville, M. Troost put chasser les $\frac{4}{5}$ de l'acide carbonique; mais, dans aucun cas, il ne réussit à décomposer complètement ce carbonate.

Pour reprendre cette étude de l'action de la chaleur sur le carbonate de lithium et les autres carbonates alcalins nous avons utilisé toujours le dispositif suivant :

Le carbonate alcalin était placé dans une petite nacelle de platine disposée dans l'intérieur d'un tube de porcelaine, dont l'une des extrémités était fermée et l'autre en communication avec une trompe à mercure munie d'un tube barométrique. La partie du tube contenant la nacelle était chauffée à l'aide d'un petit four électrique à résistance de M. Charpy. Un rhéostat intercalé dans le circuit de ce four permettait de faire varier la température ou de la maintenir constante pendant un temps donné. La température était évaluée au moyen de la pince thermo-électrique. Après avoir fait le vide dans l'appareil on élève progressivement la température.

Pour le carbonate de lithium, au-dessous de 600° il ne se produit aucune dépression de la colonne de mercure, et le vide se maintient parfaitement. Un peu au-dessus de ce point la dissociation commence. Nous donnons ci-dessous les pressions observées jusqu'à 1000° :

Température.	Pression en millim. de mercure.	Température.	Pression en millim. de mercure.
580°	0	800°	29
610	1	830	34
620	3	840	37
640	8	860	41
710	16	890	51
740	19	930	61
770	23	1000	91

Vers 1200° la pression atteint 300mm.

En raison de cette dissociation relativement facile du carbonate de lithium, il nous semblait possible de réaliser la préparation de l'oxyde de lithium. Pour cela, il suffisait de soumettre le carbonate de ce métal à l'action d'une température supérieure à 600°, en ayant soin d'éliminer l'anhydride carbonique libéré d'une façon continue à l'aide de la trompe.

Dans un premier essai, nous avons opéré sur une quantité exactement pesée de carbonate de lithium, et assez faible pour permettre de recueillir commodément le gaz carbonique.

Nous employions 0g,2276 de carbonate; après 1 heure de chauffe à 1000° le vide se maintenait dans l'appareil. Le gaz recueilli occupait un volume qui, ramené à 0° et 76cm, correspondait à 66cm³,53, soit en poids à 0g,1312 d'anhydride carbonique. Le poids de carbonate utilisé aurait donné théoriquement 0g,1353. Nous pouvions donc arrêter l'expérience. Après refroidissement, la nacelle retirée du tube était absolument vide et nullement attaquée.

L'oxyde de lithium produit avait été complètement volatilisé; nous avons, en effet, constaté que sa vapeur avait fortement corrodé la couverte du tube et s'était combinée avec elle. Un autre essai, fait sur une quantité de matière plus considérable, nous a donné les mêmes résultats. Enfin la dissociation du carbonate se produit également

bien dans un courant de gaz hydrogène et permet de réaliser en peu de temps, à 1000°, cette volatilisation apparente du carbonate de lithium.

Sous l'action de la chaleur, le carbonate de lithium commence donc à se décomposer vers 600° et, déjà à cette température, l'oxyde de lithium possède une tension de vapeur telle qu'il peut être complètement volatilisé.

CARBONATE DE SODIUM.

On a constaté jusqu'ici que ce sel se décomposait faiblement au rouge blanc et que sa dissociation était favorisée par un courant d'air bien dépouillé d'anhydride carbonique ou par un courant de vapeur d'eau qui produit de l'hydrate de sodium. En le chauffant dans le vide, nous avons vu la dissociation commencer vers 700° et devenir très sensible vers 1000°. Voici les pressions observées :

Température.	Pression en millim. de mercure.	Température.	Pression en millim. de mercure.
700°	1	1050°	16
730	1,5	1080	19
820	2,5	1100	21
880	10	1150	28
990	12	1180	38
1010	14	1200	41

Si, après avoir chauffé à 1200°, on laisse ensuite la température s'abaisser, l'absorption de l'anhydride carbonique ne se produit que d'une façon très incomplète, la majeure partie de l'oxyde de sodium étant combinée avec la couverte du tube de porcelaine dans lequel a lieu l'expérience. D'autre part, si l'on élève de nouveau la température, les pressions observées diffèrent parfois notablement des premières. Ce fait s'explique aisément, le système étant essentiellement variant. L'oxyde de sodium produit peut,

en effet, se dissoudre dans le carbonate de sodium fondu, et, en outre, se déposer dans les parties relativement froides de l'appareil où il n'agira plus sur la couverte du tube et pourra alors absorber une partie du gaz carbonique pour donner du carbonate neutre et même du bicarbonate de sodium. On conçoit que, dans ces conditions, il n'existe pas de limite bien fixe pour la tension de CO^2. Toutefois, si l'on détermine les pressions résultant de l'action progressive de la chaleur sur un sel n'ayant pas encore été chauffé, on obtient des résultats qui se rapprochent le plus des tensions réelles de dissociation.

En maintenant environ 1g de carbonate de sodium à la température de 1000° et en faisant le vide d'une façon continue à l'aide de la trompe à mercure, nous avons pu en produire la volatilisation complète.

CARBONATE DE POTASSIUM.

Le carbonate de potassium est considéré comme beaucoup plus stable que celui de sodium, et l'on admet qu'il ne perd de l'anhydride carbonique qu'à très haute température. Dans le vide, il se dissocie sensiblement à partir de 790°. Vers 1000° sa décomposition devient comparable à celle du carbonate de sodium et comme ce dernier il peut être complètement volatilisé :

Température.	Pression en millim. de mercure.	Température.	Pression en millim. de mercure.
730°	0	960°	5
790	0,5	970	9
810	1	1000	12
890	3	1090	17

CARBONATE DE RUBIDIUM.

Le carbonate de rubidium que nous avons utilisé a été préparé à l'aide de chloroplatinate de rubidium pur obtenu par précipitation fractionnée, au moyen du chlorure de platine, d'un chlorure de rubidium sensiblement pur. Nous avons rejeté les premières et les dernières portions susceptibles de renfermer les unes de petites quantités de potassium, les autres un peu de cæsium. Le chloroplatinate, lavé à l'eau bouillante puis desséché, a été réduit par l'hydrogène. Le chlorure résultant a été transformé en sulfate. Ce dernier, traité par l'eau de baryte en excès, a donné une solution d'hydrate de rubidium. Le baryum a été éliminé par un courant de gaz carbonique et, après filtration, on a carbonaté jusqu'à saturation. La solution de bicarbonate ainsi produite a été évaporée à sec et le résidu calciné et fondu.

Le carbonate de rubidium commence à se dissocier dans le vide un peu au-dessous de 740° :

Température.	Pression en millim. de mercure.	Température.	Pression en millim. de mercure.
690°	0	900°	10
740	2	990	18
830	6	1020	20
870	8	1080	33

A partir de 1000° la dissociation se produit plus rapidement que pour les carbonates de potassium et de sodium, et la volatilisation complète est obtenue facilement.

CARBONATE DE CÆSIUM.

Le carbonate de cæsium a été purifié par dissolution dans l'alcool concentré bouillant. Dans le cours de ces traitements, nous avons constaté la formation d'un carbo-

nate hydraté cristallisé contenant 15,47 pour 100 d'eau, ce qui correspond sensiblement à la formule

$$3(CO^3Cs^2)10H^2O$$

qui exige 15,54 pour 100 d'eau.

La dissociation du carbonate de cæsium devient sensible vers 600°. Elle se produit avec intensité au-dessus de 1000° et devient comparable à celle du carbonate de lithium :

Température.	Pression en millim. de mercure.	Température.	Pression en millim. de mercure.
610°	2	1000°	44
680	4	1050	63
805	6	1090	90
860	8	1130	121
890	12	1150	137
980	32	1180	157

De ces déterminations il résulte que tous les carbonates alcalins sont dissociables dans le vide au-dessous de 800°. Pour tous ces carbonates, la tension de dissociation est déjà sensible au-dessous de leur point de fusion. Cependant nous croyons devoir insister ici sur ce fait que les pressions observées, ainsi que nous l'avons fait remarquer à propos du carbonate de sodium, ne doivent pas être considérées comme ayant une valeur égale à la véritable tension de dissociation. Plusieurs causes viennent en effet entraver la mesure exacte du phénomène, telles que la grande volatilité des oxydes alcalins et aussi leur solubilité plus ou moins considérable dans les carbonates en fusion. A ces faits qui entraînent la variance du système vient encore s'ajouter la volatilisation possible d'une petite quantité de carbonate alcalin qui, réagissant sur la couverte du tube de porcelaine, donne naissance à une certaine quantité de gaz carbonique ne provenant pas de la dissociation.

Depuis nos premières publications sur la *Dissociation des carbonates alcalins* (¹) M. Wittorf (²), dans une série d'expériences faites avec un dispositif entièrement différent de celui que nous avons adopté, a reconnu que les carbonates de lithium, de sodium et de potassium se dissociaient nettement de 800° à 900°. Pour les carbonates de cæsium et de rubidium, il ne se produirait à cette température qu'une volatilisation et, par suite, la dissociation de ces deux carbonates ne serait nullement démontrée dans nos expériences, l'anhydride carbonique provenant uniquement de l'action de la vapeur de carbonate sur la couverte siliceuse du tube.

Pour évaluer la volatilité ou la dissociation des carbonates alcalins, M. Wittorf chauffe un poids déterminé de sel variant entre 1g,5 et 3g dans un creuset de platine. Ce creuset est maintenu à 870°. Cette température est obtenue, en donnant au creuset une certaine inclinaison à une distance convenable de la flamme d'un brûleur à gaz. On peut craindre, avec un tel dispositif, que les produits de la combustion du gaz du brûleur ne puissent intervenir et fausser les résultats. Nous avons pensé qu'il était nécessaire de faire de nouvelles expériences sur la volatilité des carbonates alcalins en se plaçant dans des conditions de précision plus rigoureuses.

Nous avons chauffé dans un tube de porcelaine, traversé par un courant lent d'anhydride carbonique, des poids connus de carbonates alcalins. Le carbonate alcalin était placé dans une petite nacelle de platine disposée dans la partie centrale du tube de porcelaine, où un couple thermo-électrique permettait de mesurer la température.

Le carbonate était pesé après avoir été préalablement fondu dans un courant de gaz carbonique. Il était ensuite

(¹) P. Lebeau, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1256, et t. CXXXVII, 1903, p. 1255.

(²) Von Wittorf, *Zeit. anorgan. Chemie*, t. XXXIX, 1904, p. 187.

chauffé pendant plusieurs heures à une température donnée puis pesé de nouveau. Nous avions soin de retirer la nacelle avant d'avoir atteint une température inférieure à 100° afin d'éviter la formation d'un bicarbonate. Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° *Carbonate de lithium.*

Poids de carbonate de lithium fondu initial...........	1g,1984
Poids de ce carbonate après 3 heures de chauffe à 780°.	1,1988
Poids après 4 heures de chauffe à 940°................	1,1984
Poids après 2 heures de chauffe à 1180°-1200°..........	1,1986

Le carbonate de lithium, qui est de beaucoup le plus dissociable, n'est donc pas volatil dans les limites de températures entre lesquelles nous avons étudié sa dissociation.

2° *Carbonate de sodium.*

Poids de carbonate fondu initial.....................	1g,5592
Poids après 4 heures de chauffe à 920°................	1,5586
Poids après 3 heures de chauffe à 1115°...............	1,5588
Poids après 4 heures de chauffe à 1265°...............	1,5584

Dans le cas du carbonate de sodium la volatilité peut être considérée comme à peu près nulle et, par suite, elle ne peut gêner en rien la mesure de la dissociation.

3° *Carbonate de potassium.*

Poids de carbonate fondu......................... ..	2g,2276
Poids de carbonate après chauffe de 7 heures à 1090°....	2,2266
Poids de carbonate après chauffe de 4 heures à 1100°.	2,2266
Poids de carbonate après chauffe de 1 heure 30 minutes à 1205°..	2,2270

4° *Carbonate de rubidium.*

Poids de carbonate fondu initial.....................	1g,6828
Poids après chauffe de 5 heures à 1085°...............	1,683
Poids après nouvelle chauffe de 2 heures à 1100°.......	1,6826

5° Carbonate de cæsium.

Poids de carbonate de cæsium fondu initial............	g 2,2544
Poids après chauffe de 2 heures à 1050°................	2,2514
Poids après nouvelle chauffe de 4 heures à 1110°.......	2,247
Poids après chauffe de 4 heures à 1200°...............	2,1711

Parmi les trois derniers carbonates seul le carbonate de cæsium possède une volatilité appréciable. Il en résulte que les pressions que nous avons observées sont certainement supérieures aux tensions correspondantes de dissociation aux mêmes températures. La concentration en oxyde, du carbonate durant la dissociation, ne peut être évaluée par suite de la volatilité de cet oxyde; cependant nous avons reconnu que la dissociation de ce carbonate se produisait nettement en dehors de toute action sur une matière siliceuse au moyen de l'expérience suivante :

Dans l'appareil décrit plus haut nous avons placé, dans le tube de porcelaine, un tube en platine fermé à une extrémité et contenant la nacelle de platine dans laquelle se trouvait le carbonate de cæsium. Ce tube de platine, d'une longueur de 25^{cm}, était chauffé seulement près de l'extrémité fermée où était disposée la nacelle, la majeure partie du tube reposant au contraire dans la partie refroidie du tube de porcelaine. La dissociation seule pouvait ici donner lieu à un dégagement de gaz carbonique. Il était *a priori* impossible de la mesurer par suite de la recombinaison de l'anhydride carbonique et de l'oxyde dans la portion du tube de platine refroidie, mais il était permis d'espérer qu'une petite quantité de ce gaz pouvait échapper à la combinaison et être recueillie au moyen de la trompe à mercure. En chauffant ainsi à 720° environ 1^{g} de carbonate de cæsium nous avons pu isoler, après 35 minutes, $1^{cm^3},5$ de gaz carbonique.

La dissociation de ces carbonates alcalins en gaz carbonique et en oxyde entraîne une sorte de volatilisation

de ces carbonates, qui est surtout rapide pour le carbonate de lithium. En la produisant en présence de différentes substances, on peut obtenir avec la plus grande facilité, ainsi qu'il résulte de nos premiers essais, un certain nombre de composés nouveaux, dont l'étude viendra augmenter nos connaissances encore peu étendues sur les propriétés des oxydes alcalins anhydres.

ERRATA.

8e Série, Tome VI, septembre 1905.

Mémoire de M. *Blondel.*

Par suite d'une erreur regrettable de copie, le nom de M. Verneuil, collaborateur de M. Wyrouboff, a été omis. Il y a lieu de lire, au lieu de M. Wyrouboff, MM. Wyrouboff et Verneuil, pages 82, 83, 101, 103, 104.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

SUR LA DÉCOMPOSITION, SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR ET DU VIDE, D'UN MÉLANGE D'UN CARBONATE ALCALIN ET D'UN CARBONATE ALCALINO-TERREUX;

PAR M. PAUL LEBEAU.

Nous avons montré que les carbonates alcalins pouvaient être complètement dissociés sous l'action de la chaleur et du vide en anhydride carbonique et protoxyde alcalin ([1]). Cette dissociation très sensible à 800° se produit assez rapidement, vers 1100 à 1200°, pour que l'on puisse l'utiliser pratiquement à l'étude des propriétés chimiques des protoxydes alcalins.

A cet effet nous avons effectué, au moyen du dispositif antérieurement décrit, la décomposition du carbonate alcalin en présence de la substance dont nous voulions étudier l'action ([2]). Pour observer les réactions qui se produisent avec les oxydes métalliques, nous avons pris tantôt les oxydes eux-mêmes, tantôt des carbonates métalliques susceptibles de nous donner facilement l'oxyde sous l'action de la chaleur. Nous ferons connaître aujourd'hui les résultats de nos observations concernant l'action des carbonates alcalins sur les oxydes des métaux alcalino-terreux.

Nous avons surtout étudié la décomposition du carbonate de calcium en présence des divers carbonates alcalins, nous limitant pour les carbonates de baryum et de strontium à leur action sur le carbonate de lithium.

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. VI, 1905, p. 422; *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1256 et t. CXXXVII, 1903, p. 1255.

([2]) Les mélanges étaient placés dans des nacelles de platine, aucun des protoxydes alcalins n'attaquant ce métal à haute température en l'absence d'oxygène et d'humidité.

I. — Carbonate de calcium.

Nous avons employé des mélanges ayant une composition bien déterminée. Les proportions étaient choisies de manière à mettre en présence au moins 1^{mol} de carbonate alcalin pour 1^{mol} de carbonate de calcium.

1° *Carbonate de calcium et carbonate de cæsium.* — Le mélange initial présentait la composition correspondant à la formule $CO^3Ca.1,3CO^3Cs^2$. On a chauffé jusqu'à 1200° en faisant le vide d'une façon continue. Après cessation de tout dégagement gazeux l'expérience a été arrêtée. Le volume gazeux recueilli était formé de gaz carbonique pur et était égal au volume théorique calculé pour les poids de carbonates employés. Le résidu est constitué par des fragments irréguliers transparents sans action sur la lumière polarisée. Ces fragments sont de forme allongée et paraissent résulter de la décomposition de cristaux prismatiques. Leur poids est précisément égal à celui de la chaux du carbonate de calcium. L'analyse montre qu'ils ne renferment, en effet, que de la chaux.

Dans un essai nous avons, avant de recueillir les gaz, relevé les tensions de dissociation de ce mélange. La décomposition commence vers 540°. Les tensions sont toujours supérieures à celles observées avec le carbonate de cæsium seul, mais n'atteignent jamais, pour une même température, celles qui ont été déterminées pour le carbonate de calcium. A 1020° la tension est de 490^{mm}, celle du carbonate de chaux serait supérieure à 1^{atm}.

2° *Carbonate de calcium et de rubidium.* — Le produit initial avait une composition exprimée par $CO^3Ca.1,6CO^3Rb^2$. On a chauffé jusqu'à 1250°. Le gaz recueilli, formé d'anhydride carbonique pur, avait un volume égal à celui du gaz carbonique contenu dans les carbonates employés. Le résidu était transparent, sans action par la lumière polarisée et possédait, comme le précédent,

des formes allongées. Son poids correspondait au poids de la chaux du carbonate de calcium mis en expérience.

La tension de dissociation de ce mélange devient sensible vers 670°. A 810° elle atteint 104^mm.

3° *Carbonate de calcium et carbonate de potassium.* — Le mélange des deux carbonates a été fait dans le rapport représenté par la formule $CO^3Ca . 1,48\ CO^3K^2$. La température du four s'est élevée à 1230°. Le résidu parfaitement transparent, sans action sur la lumière polarisée, est constitué par des lamelles à contour irrégulier. L'analyse de cette matière montre qu'elle est formée de chaux pure et son poids est égal à celui de la chaux du carbonate. La dissociation commence vers 740°; vers 1000° elle est voisine de 300^mm.

4° *Carbonate de calcium et carbonate de sodium.* — Trois expériences ont été faites avec des mélanges de compositions différentes. Pour l'une d'elles la température a été maintenue à 1000° et pour les deux autres à 1250°.

Première expérience.

Composition du mélange.... CO^3Ca $1,9\,CO^3Na^2$ (1000°)

Deuxième expérience.

Composition du mélange.... CO^3Ca $4,6\,CO^3Na^2$ (1250°)

Troisième expérience.

Composition du mélange.... CO^3Ca $5,8\,CO^3Na^2$ (1150°)

Les résidus étaient tous identiques. Ils étaient transparents, sans action sur la lumière polarisée, lamellaires comme dans le cas du carbonate de potassium. Leurs poids étaient respectivement égaux aux poids de chaux, résultant de la composition des poids de carbonate de calcium employés dans les différents essais. La dissociation est sensible vers 700°; à 900° la tension est de 200^mm.

5° *Carbonate de lithium.* — Alors que, pour tous les carbonates alcalins précédents, la décomposition sous

l'action de la chaleur et du vide nous a toujours donné de la chaux pure en fragments transparents, nous avons obtenu dans le cas du carbonate de lithium des résultats différents.

Le produit de la décomposition renferme toujours de la lithine, ainsi qu'il nous a été permis de le constater dans les expériences que nous réunissons dans le Tableau ci-après.

Pour rendre plus facile la comparaison des résultats, nous avons représenté de la même manière la composition du mélange initial et du mélange final par le rapport moléculaire des deux oxydes en présence. Nous indiquons, en outre, la température la plus élevée à laquelle ont été soumis les carbonates et la durée de la chauffe :

Composition du mélange initial.	Température de la chauffe.	Durée de la chauffe.	Composition du produit final.
$CaO : 2{,}46 Li^2O$	1200°	7h	$CaO : 0{,}24 Li^2O$
$CaO : 2{,}36 Li^2O$	1100	6	$CaO : 0{,}23 Li^2O$
$CaO : 2{,}35 Li^2O$	1350	4	$CaO : 0{,}16 Li^2O$
$CaO : 1{,}61 Li^2O$	1200	3	$CaO : 0{,}76 Li^2O$

La chaux retient donc la lithine et la proportion de cet oxyde ainsi fixé est essentiellement variable avec la température et la durée de la chauffe. On serait tenté d'admettre que la lithine et la chaux forment une ou plusieurs combinaisons relativement stables, susceptibles toutefois de se dissocier lentement dans le vide au-dessus de 1000°. Mais l'examen de ces divers produits ne permet guère de conserver une telle hypothèse. Ils sont, en effet, tous identiques, parfaitement cristallisés et sans action sur la lumière polarisée. Les cristaux, d'apparence cubique, sont très bien formés. On y distingue des octaèdres réguliers, d'une transparence et d'une limpidité parfaites. Il nous a paru plus vraisemblable d'admettre que ces cristaux étaient des mélanges isomorphes de chaux et de lithine. Leur formation peut s'expliquer

par la solubilité des oxydes dans les carbonates fondus, d'où ils se déposent pendant la dissociation lente de ces derniers. L'oxyde de lithium pouvant toutefois disparaître partiellement par volatilisation, il en résulte que les cristaux doivent présenter, ainsi que le montrent nos essais, une composition variant avec le régime de la chauffe. Cette production de cristaux mixtes d'oxyde de calcium et d'oxyde de lithium nous fournit une importante indication sur la forme cristalline de l'oxyde de lithium sur laquelle nous ne possédions aucune donnée.

La mesure des tensions de dissociation des carbonates alcalins, additionnés de carbonates de chaux, nous avait conduit à admettre la formation, dans le mélange fondu, de carbonates doubles possédant une tension de dissociation propre. Pour les mélanges de carbonate de lithium et de carbonate de calcium, les résultats sont comparables. Nous donnerons les tensions de dissociation d'un mélange présentant la composition exprimée par la formule $CO^3Ca.2CO^3Li^2$, ainsi que celle du carbonate de lithium et du carbonate de calcium [1].

Températures.	Tension de dissociation de CO^3Li^2.	Températures.	Tension de dissociation de CO^3Ca, CO^3Li^2.	Températures.	Tension de dissociation de CO^3Ca d'après M. Le Chatelier.
°	mm	°	mm	°	mm
600	1	420	1	547	27
620	3	630	5,4	610	46
710	16	699	11	625	56
740	19	738	40	740	255
770	23	760	56	745	289
800	29	79.	70	810	678
860	41	860	128	812	763
890	81	870	173	865	1333
930	61	940	331	»	»
1000	91	1010	603	»	»
»	»	1040	690	»	»

(1) Lorsque le mélange renferme, pour 1^{mol} de carbonate de lithium, plus de 1^{mol} de carbonate de calcium, les tensions se rapprochent de celles du carbonate de calcium. A 890°, la tension est supérieure à 1^{atm}.

Nous avons tenté d'isoler le carbonate double de lithium et de calcium. A cet effet, nous avons fondu dans une nacelle de platine, placée dans un tube de verre traversé par un courant de gaz carbonique sec, un mélange formé de 1^{mol} de carbonate de calcium pour 2^{mol} de carbonate de lithium. Il se produit un liquide parfaitement limpide, qui se solidifie en une masse blanche très cristalline.

Par digestion à froid avec de l'eau distillée, la matière devient friable et se résout en une poussière formée de petits cristaux aciculaires renfermant du calcium et du lithium, mais qu'un excès d'eau décompose rapidement en laissant du carbonate de calcium ne retenant plus que des traces de lithium.

II. — Carbonate de strontium.

Notre étude a été limitée à l'action du carbonate de lithium sur ce composé. Le carbonate de strontium que nous avons utilisé a été préparé en précipitant, par un courant de gaz carbonique, une solution de strontiane hydratée pure. Dans un premier essai nous avons chauffé, pendant 5 heures à 1150°, un mélange formé de $0^g,160$ de carbonate de strontium et $0^g,100$ de carbonate de lithium. Le résidu pesait $0^g,112$, ce qui correspond au poids théorique de strontiane que devait fournir le carbonate (exactement $0^g,1123$). Il n'y a donc pas, à cette température, fixation d'oxyde de lithium. Le résidu cristallin de strontiane pure se délite immédiatement au contact de l'eau. En faisant une nouvelle détermination à 1000°, nous avons reconnu que la strontiane retenait une assez forte proportion de lithine, mais sans donner de résidu nettement cristallisé.

III. — Carbonate de baryum.

Comme dans le cas du carbonate de strontium, notre étude a été limitée à l'action du carbonate de lithium.

Premier essai. — Le mélange renfermait $0^g,103$

de CO^3Ba pour $0^g,092$ de CO^3Li^2. Nous avons chauffé 2 heures à 1150°, puis 1 heure à 1200°. Le résidu pesait $0^g,125$ au lieu de $0^g,142$, quantité théorique de baryte dans le mélange.

Une certaine quantité de matière étant tombée hors de la nacelle nous avons fait l'analyse quantitative de ce résidu. Il était formé de baryte pure en cristaux mal définis et immédiatement attaquables par l'eau en fournissant des cristaux d'hydrate.

Deuxième essai. — On a pris pour 206^{mmg} de CO^3Li^2 39^{mmg} de carbonate de baryum. Durée de la chauffe : 3 heures 30 minutes. Température : 1250°. Le résidu pesant 30^{mmg}. Le poids calculé de baryte provenant du carbonate serait également 30^{mmg}.

Troisième essai. — Mélange initial de 266^{mmg} de CO^3Li^2 pour 54^{mmg} de CO^3Ba. Durée de la chauffe : 4 heures à 1250°. Poids du résidu : 41^{mmg}. Poids de baryte calculé : 41^{mmg}.

Il est donc démontré que la baryte ne retient pas de lithine à ces températures et qu'aucun composé ou mélange isomorphe ne résiste à la température de 1200°.

Conclusions. — La décomposition, sous l'action de la chaleur et du vide, de mélanges de carbonate de calcium avec les carbonates de cæsium, de rubidium, de potassium et de sodium, peut être obtenue d'une façon complète à des températures voisines de 1000°.

Cette décomposition se produit moins facilement que celle du carbonate de calcium seul et, dès le début de la dissociation, la tension est notablement inférieure à celle de ce composé pour une même température. Ce fait serait en accord avec l'existence de carbonates doubles de calcium et de métal alcalin possédant des tensions de dissociations différentes.

Après décomposition totale, tous les résidus sont constitués par de la chaux pure. Ces résidus sont formés de

fragments transparents sans action sur la lumière polarisée, mais à contours très irréguliers, de forme allongée dans le cas du rubidium et du cæsium, et de forme lamellaire pour le potassium et le sodium. La chaux ainsi produite possède, comme la chaux cristallisée ou fondue, obtenue au four électrique, par M. Moissan, la propriété d'être beaucoup moins attaquable par les réactifs que la chaux provenant de la simple calcination du carbonate. Elle conserve longtemps dans l'eau sa transparence parfaite et ne s'hydrate superficiellement qu'après quelques heures de contact.

Les essais que nous avons faits avec les mélanges du carbonate de lithium avec les carbonates de strontium et de baryum nous ont donné des résultats comparables et il n'existe pas de composés stables à 1200°; la baryte et la strontiane constituant les résidus ne retiennent pas trace de lithine. Ces oxydes sont mal cristallisés et très altérables par l'eau.

Par la fusion d'un mélange de carbonate de calcium et carbonate de lithium, dans un courant de gaz carbonique, on obtient un produit fondu limpide se solidifiant en une masse blanche cristalline. La digestion avec une petite quantité d'eau distillée produit une désagrégation et l'on constate, au moyen du microscope, que le résidu est formé de petits cristaux aciculaires bien différents de ceux des carbonates de calcium et de lithium. Un excès d'eau les décompose, ils n'ont pu être analysés.

Sous l'action de la chaleur et du vide, le carbonate double se dissocie, les tensions de dissociation sont intermédiaires pour une même température entre celles du carbonate de lithium et du carbonate de calcium.

Après dissociation totale, les produits restants, parfaitement cristallisés en octaèdres réguliers, sont des mélanges isomorphes de chaux et de lithine, de composition variant avec la température et la durée de la chauffe. Nous

ajouterons que ces cristaux se comportent vis-à-vis de l'eau comme la chaux pure obtenue dans nos essais précédents. Ils restent transparents après plusieurs heures et ne s'hydratent que très lentement.

Enfin, la formation de ces cristaux mixtes de chaux et lithine rend probable une forme cubique pour ce dernier corps.

RECHERCHES SUR LA CHIMIE DES TERRES RARES;

PAR MM. G. WYROUBOFF ET A. VERNEUIL.

PREMIÈRE PARTIE.

INTRODUCTION.

Nous nous proposons, dans ce Mémoire, de résumer et de compléter une série de Notes parues à différentes époques soit dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* soit dans le *Bulletin de la Société chimique*. Dans ces publications dont chacune correspondait à une certaine étape de notre long travail, on trouve bien des points obscurs et parfois même d'apparentes contradictions. Il nous paraît donc utile de jeter un coup d'œil d'ensemble sur la route que nous avons parcourue et sur les résultats que nous avons acquis.

L'origine première de ce travail a été le désir d'apporter quelques arguments nouveaux, meilleurs que ceux dont on se contente actuellement, pour ou contre les nouvelles formules attribuées aux oxydes des terres rares. Ces terres constituaient-elles une famille voisine des oxydes alcalino-terreux et magnésiens comme l'avaient pensé Berzélius et Mosander, ou bien étaient-elles des sesquioxydes d'une espèce particulière, comme le soutiennent les partisans de la classification périodique des éléments?

Telle a été la question qui a servi de point de départ à nos recherches. Pour la résoudre non par les procédés artificiels et empiriques dont on se sert aujourd'hui, mais par les méthodes purement chimiques, qui seules sont décisives en pareille matière, il suffisait d'examiner un grand nombre de combinaisons de l'un quelconque des membres de la série, puisque l'identité de formule de toutes les terres de la cérite et de l'yttria ne fait de doute pour personne. Nous avons pris le cérium non seulement parce qu'il était de beaucoup le plus étudié, mais encore parce qu'il présentait deux degrés d'oxydation et par conséquent des composés plus nombreux et surtout plus variés.

Il fallut choisir d'abord, parmi les procédés d'extraction connus, celui qui permettait d'obtenir le plus rapidement de grandes quantités d'oxyde, parfaitement exempt des autres terres. Nous avons eu ainsi l'occasion d'étudier soigneusement tous ces procédés proposés qui se sont trouvés tous ou insuffisants ou fautifs; les uns ne sont que de longs et pénibles fractionnements, les autres fondés sur des réactions inexactement interprétées. On n'avait pas vu non plus que l'oxyde de thorium qu'on rencontre dans tous les minéraux cérifères, même dans la cérite, s'attache toujours à l'oxyde de cérium quel que soit son degré d'oxydation et quelle que soit la méthode de séparation employée. Nous fûmes amenés ainsi à chercher une méthode de séparation nouvelle et meilleure, ce qui nous obligea à étudier de plus près les réactions parfois si singulières des composés du cérium et du thorium. Cette étude, beaucoup plus longue et plus difficile que nous ne l'avions cru d'abord, nous fit découvrir une classe particulière de combinaisons que nos conceptions actuelles sur les sels ne parviennent pas à interpréter, et constater en même temps que ces combinaisons n'étaient nullement particulières aux terres rares, mais qu'elles se retrouvaient

avec leurs propriétés caractéristiques dans les familles d'oxydes les plus diverses. Il devenait donc nécessaire de chercher une nouvelle façon d'envisager les composés salins, et notre travail, qui ne devait être qu'une sorte de monographie du cérium, destinée à fixer sa place dans la classification des éléments, s'est transformé petit à petit en une étude d'un point de théorie chimique auquel nos recherches sur les terres rares ne servent en quelque sorte que d'illustration.

C'est ce point de théorie que nous devons exposer tout d'abord.

I.

On admet l'existence de trois sortes de sels : neutres, basiques et acides, suivant qu'ils sont saturés ou qu'ils renferment un excès plus ou moins considérable d'oxyde ou d'acide. Cette classification sommaire, qui range dans une même catégorie les corps les plus différents par leurs caractères, leur origine et leurs fonctions, ne correspond plus à l'état actuel de nos connaissances, et se trouve en contradiction avec les notions les plus fondamentales de la Chimie moderne.

L'existence de *sels* basiques ou acides est soumise à deux conditions nécessaires. La première c'est qu'ils doivent renfermer de l'eau de constitution, cela résulte de leur caractère de composés incomplètement saturés possédant par conséquent des hydroxyles acides ou basiques dont la saturation donne naissance aux sels neutres. Il suit de là que les nombreux corps du type de Pb^2OCl^2 et $Cr^2O^7K^2$ ne peuvent figurer à aucun titre parmi les sels basiques ou acides, qui, dans le cas présent, devraient être $Pb(OH)Cl$ et $CrO^3(OH)K$. La seconde condition non moins importante, c'est que, la valence ne pouvant avoir une valeur fractionnaire puisqu'elle représente la capacité de saturation d'un hydroxyle jouant le

rôle de radical monoatomique, dans le sel le plus basique ou le plus acide, l'une d'elles au moins doit être saturée et, inversement, aucun sel basique ou acide ne peut exister sans qu'il y ait au moins une valence de libre. Il en résulte immédiatement qu'un oxyde et un acide ayant même nombre de valences ne peuvent donner en se combinant que des sels neutres.

Nous appellerons donc sels basiques ou acides des composés dans lesquels, n étant le nombre total des valences de l'oxyde ou de l'acide, n — 1 valence au moins sont libres ou saturées. C'est là un groupe de composés parfaitement homogènes et qui a l'avantage de découler directement de la notion claire et précise de la valence telle qu'elle a été établie dans la Chimie moderne. Mais ce groupe est relativement restreint et il existe un très grand nombre de corps non saturés très bien définis dont il reste à déterminer la constitution.

Ici encore il faut faire des distinctions si l'on ne veut pas se contenter de généralités sans portée scientifique.

Une première catégorie de corps se détache très nettement de l'ensemble; ce sont les corps basiques ou acides qui sont constitués à la façon des sels doubles. Un exemple frappant de cette espèce nous est fourni par le singulier composé $Co^2Cy^{12}Ba^3, Ba(OH)^2, 16H^2O$ décrit par M. Wesselsky [1] et dont la nature n'est pas douteuse puisqu'il est, d'après les mesures de Ditscheinner [2], rigoureusement isomorphe, chimiquement, géométriquement et optiquement avec le sel $Co^2Cy^{12}Ba^3, BaCl^2, 16H^2O$.

C'est dans cette catégorie qu'il faut ranger d'une part bon nombre d'*oxychlorures* parmi ceux qui ont une composition réellement définie comme $CaCl^2 3CaO, 16H^2O$;

(1) *Sitz. Ber. d. W. Ak.*, 2e série, t. LX, 1869, p. 273. L'auteur donne $17H^2O$, mais il est facile de voir que son analyse concorde bien mieux avec la formule $16H^2O$.

(2) *Ibid.*, p. 378.

$PbCl^2PbO, H^2O$, etc., et d'autre part les sels comme les tétraoxalates alcalins et les sulfates acides ou suracides décrits jadis par Schulz ([1]) comme SO^4KH, SO^4H^4 ou $SO^4Mg, 3SO^4H^2$, analogue au composé très bien cristallisé $SO^4(NH^4)H, C^2O^4H^2$ signalé par Marignac. Tous les corps de cette catégorie ont un caractère commun : leur extrême instabilité. Ils se décomposent tous au contact de l'eau et se comportent comme les moins stables des sels doubles.

Une seconde catégorie de sels basiques ou acides, beaucoup plus nombreuse et plus intéressante, renferme des composés pour quelques-uns desquels une interprétation particulière a été depuis longtemps proposée et acceptée. On a admis l'existence d'*acides condensés* qu'on désigne le plus souvent sous le nom de *méta* acides. Tels sont les acides métastannique $(SnO^2)^4H^2O$, et métatungstique $(TuO^3)^4H^2O$, métasulfureux $(SO^2)^2H^2O$, pyrosulfurique $(SO^3)^2H^2O$, di, tri et tétrachromique. Ces acides, beaucoup plus nombreux qu'on ne pense, ont un caractère distinctif commun : leur valence n'est pas la somme des valences de chacune des molécules simples qui les composent. Elle reste la même quel que soit le degré de condensation (acides chromiques) et est égale à 2 dans tous les acides connus.

Entre les oxydes et les acides il n'y a aucune différence essentielle autre que celle de leurs fonctions, et ces fonctions peuvent exister simultanément comme l'un de nous l'a montré pour le sesquioxyde de chrome $Cr^2(OH)^2(OH)^4$ retiré des composés verts ([2]). Il n'y a donc aucune raison pour ne pas admettre que les bases peuvent donner, elles aussi, des molécules très condensées, dont la valence sera très différente de la somme des valences des molécules simples qui la composent. On aura ainsi des corps

---

([1]) *Pogg. Ann.*, t. CXXXII, 1868, p. 137.
([2]) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXVII, 1902, p. 666.

$(PbO)^2SO^3$, $(Fe^2O^3)^2SO^3$, qui ne seront pas des composés basiques de l'oxyde $Pb(OH)^2$, mais des composés saturés des oxydes bivalents $Pb^2O(OH)^2$ et $Fe^4O^5(OH)^2$. De même que pour l'acide chromique, il peut y avoir plusieurs degrés de condensation pour un même oxyde; on connaît en effet les composés $(PbO)^6N^2O^5$, $(PbO)^3N^2O^5$, $(PbO)^2N^2O^5$. On voit aussi que tous ces oxydes, quel que soit leur degré de condensation, conservent la même valence, exactement comme le font les acides bi, tri et tétra chromiques. Cette notion des oxydes condensés, qui n'est que la contre-partie de la notion des méta acides admise par tout le monde, vient de recevoir une confirmation remarquable dans un travail très intéressant de M. de Forcrand (¹).

Ce savant a montré que l'hydroxyde de zinc se condensait avec dégagement de chaleur même à la température ordinaire par simple dessiccation sur l'acide sulfurique, et que cette condensation augmentait de plus en plus lorsqu'on soumettait l'oxyde à des températures progressivement croissantes. Ce phénomène, tout à fait analogue à l'éthérification, doit être, comme M. de Forcrand le reconnaît lui-même, très général, et la différence pour les divers oxydes ne porte que sur le degré de condensation et la stabilité relative des polymères. La plupart d'entre eux ne résistent pas à l'action des acides et retournent à l'état monomère. Tels sont les oxydes $(ZnO)^4H^2O$, $(CuO)^3H^2O$, $(PbO)^3H^2O$; pour avoir leurs combinaisons salines il faut opérer en milieu alcalin. D'autres, au contraire, et nous en verrons plus loin des exemples, conservent leur état en présence des acides forts, comme l'acide chlorhydrique ou nitrique, se combinent avec eux et forment des composés forts stables à propriétés extrêmement caractéristiques.

(¹) *Ann. Ch. Ph.*, 7ᵉ série, t. XXVII, 1902, p. 26.

Ainsi s'explique très simplement non seulement l'existence de ces corps qu'on désigne improprement sous le nom de *basiques* et qui seraient ici en contradiction manifeste avec l'idée de valence, mais encore le changement complet de propriétés physiques et chimiques qu'éprouvent les oxydes lorsqu'on les déshydrate partiellement ou totalement. L'oxyde de cadmium et le sesquioxyde de fer dont les sels sont blancs ou presque blancs deviennent bruns lorsqu'on les calcine; l'oxyde de cuivre, dont les sels sont bleus et dont l'hydroxyde est bleu aussi, devient noir lorsqu'on l'amène à la composition $CuO\frac{1}{3}H^2O = (CuO)^3H^2O$; l'oxyde de plomb, dont les sels sont blancs, devient jaunâtre dans l'oxyde *tribasique* de Payen ([1]) et franchement jaune lorsqu'il est anhydre. Ces modifications apparaissent d'une façon particulièrement nette dans les sesquioxydes, car ici les polymères sont infiniment plus stables. En effet, une fois calcinés, ils ne s'attaquent plus que très difficilement par les acides minéraux les plus énergiques, ou deviennent même tout à fait inattaquables.

Nous arrivons enfin à une dernière catégorie qui se rattache directement à la précédente, car nous y trouvons également des molécules plus ou moins condensées, mais les corps qui la composent présentent un ensemble de caractères qu'on ne rencontre pas ailleurs. Ils appartiennent tous sans exception à la classe des colloïdes; ils sont tous de nature *complexe* et les réactifs habituels n'y décèlent plus ni l'acide ni la base; enfin, malgré la quantité de base, parfois énorme, accumulée dans la molécule, ils ont toujours une réaction fortement acide.

L'étude de ces composés présente un grand intérêt, non seulement au point de vue théorique, car leur constitution ne peut être convenablement interprétée en partant

([1]) *Ann. Ch. Ph.*, 4e série, t. VIII, 1866, p. 302.

des idées qui ont cours jusqu'ici, mais encore parce qu'elle donne la véritable clef de toute la Chimie si particulière des terres rares. Pour bien faire comprendre la nature toute spéciale de ces composés, nous allons prendre un exemple depuis longtemps connu, et qui n'a été interprété exactement que dans un travail tout récent publié par M. Nicolardot (1).

II.

Il y a de cela plus de 40 ans, dans un Mémoire remarquable par l'abondance et la précision des faits observés, M. Béchamp (2) a montré que l'hydroxyde ferrique se dissolvait en grande quantité dans une solution de perchlorure de fer. A mesure que la dissolution se fait le liquide change de couleur, il devient brun foncé au point d'être opaque, et acquiert des propriétés nouvelles. Il n'est plus précipité par le nitrate d'argent, il est précipité en revanche par l'acide chlorhydrique et par un grand nombre de sels neutres. Si l'on arrête l'opération à ce moment on constate que dans la liqueur le rapport Fe : Cl est de 2 : 1; qu'il y a eu par conséquent 5^{mol} de Fe^2O^3 dissoutes dans 1^{mol} de Fe^2Cl^6. Mais cette quantité, qui dépend d'ailleurs de l'état plus ou moins frais de l'hydroxyde de fer, de la concentration du perchlorure, de la température, du temps, peut être beaucoup dépassée. M. Béchamp en opérant à froid a pu dissoudre au bout de plusieurs semaines $20Fe^2O^3$ et Ordway (3) $35Fe^2O^3$ dans 1^{mol} de Fe^2Cl^6. Cela paraît être la limite extrême de solubilité de l'hydroxyde dans le perchlorure, du moins dans les conditions pratiquement réalisables. Mais on peut diminuer considérablement la quantité de chlore *sans modifier*

(1) *Recherches sur les sesquioxydes de fer*. Thèse de Paris, 1905.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LVII, 1859, p. 291.
(3) *Sillim. Am. J.*, (2), t. XXVI, 1858, p. 197.

aucune des propriétés caractéristiques de la solution. Il suffit de la soumettre à la dialyse. Elle perd petit à petit de l'acide chlorhydrique en conservant sa couleur et sa réaction fortement acide, et arrive au bout d'un temps plus ou moins long à un état stationnaire. Elle constitue alors ce que Graham a appelé l'*oxyde de fer soluble* et dans lequel il avait trouvé 1,45 Cl pour 100 de Fe^2O^3.

Nous avons trouvé de notre côté par une dialyse beaucoup plus prolongée 1,37. M. Nicolardot au bout de plusieurs mois a trouvé 1,09 pour 100. Mais ces chiffres ne peuvent pas être considérés comme rigoureusement exacts, car ils ont été obtenus en précipitant une assez grande quantité de la solution par l'ammoniaque, ce qui donne un précipité excessivement volumineux et par conséquent très difficilement lavable.

On arrive à des résultats qui méritent plus de confiance en évaporant la solution à 30°-40° et en traitant le corps pulvérisé par l'ammoniaque; nous avons eu ainsi, pour une solution qui avait été dialysée aussi longtemps que la précédente, 1,52 Cl pour 100 d'oxyde. D'autre part, une solution de nitrate, saturée d'hydroxyde et dialysée pendant plus de 6 mois, nous a donné 2,81 NO^3H pour 100 d'oxyde. Ces deux chiffres parfaitement concordants conduisent au rapport

$$Fe^2O^3:Cl \quad \text{et} \quad Fe^2O^3:NO^3H = 14:1 \text{ (th : 1,58 et 2,81).}$$

D'ailleurs le rapport précis entre oxyde et acide n'a ici qu'un intérêt très secondaire. Ce qu'il importe de faire ressortir c'est qu'en aucun cas on ne peut enlever par la dialyse la totalité de l'acide; que, dès lors, le corps de Graham à réaction fortement acide, que les acides précipitent et dans lequel base et acide sont dissimulés à leurs réactifs ordinaires, n'est pas un oxyde soluble, mais un composé de même nature que les composés de Béchamp obtenus en saturant le perchlorure par l'hydroxyde. Il est

le dernier terme d'une série dont le corps de Béchamp avec le rapport $Fe^2O^3:Cl = 1:1$ est le premier terme, et dont les termes intermédiaires ne sont que des mélanges en proportions variables de ces deux termes extrêmes.

Avant d'aller plus loin, nous devons examiner avec quelque détail les propriétés caractéristiques de ces corps. Sauf les premiers termes de la série, ils ne peuvent pas être séchés, même à la température ordinaire, sans perdre leur solubilité; sauf pour le dernier terme, en suspension dans l'eau à l'état sec, ils se comportent comme dans le dialyseur : ils abandonnent de l'acide chlorhydrique sans trace de fer. Ils ne se décomposent nullement lorsqu'on les chauffe à 100°, ils ne perdent pas d'acide chlorhydrique et ne forment pas de perchlorure de fer. Ils sont donc fort instables au contact de l'eau et fort stables, au contraire, en son absence.

Nous avons déjà dit que les acides minéraux précipitaient leurs solutions; il faut remarquer pourtant que ce n'est là qu'un phénomène passager qui peut très bien passer inaperçu. Au bout de quelque temps, en effet, tout se redissout, et la solution qui était d'un brun foncé prend la couleur jaune du perchlorure de fer. Ils ont enfin deux propriétés fort intéressantes. Qu'ils soient à l'état de chlorures ou de nitrates, la moitié de l'acide qu'ils contiennent peut être saturée par un alcali sans provoquer la précipitation de l'oxyde ferrique, même alors que la quantité de cet acide est très faible comme dans le corps dialysé de Graham. *Ce ne sont donc pas des composés* BASIQUES, *ce sont des corps à fonction acide*. En second lieu, ils font tous la double décomposition avec les sulfates neutres solubles et donnent *des précipités entièrement insolubles dans l'eau*.

La connaissance de ces caractères distinctifs va nous permettre de reconnaître la formation de ces corps dans des conditions tout autres que celles dans lesquelles s'était

placé M. Béchamp. Lorsqu'on chauffe une solution étendue de Fe^2Cl^6 à 0,5-1 pour 100, par exemple, elle brunit et il est facile de voir que la totalité du perchlorure ferrique a changé de nature. Il suffit d'ajouter un sulfate alcalin pour opérer une précipitation intégrale du fer. Nous ferons observer à cette occasion que c'est cette facile formation des composés de Béchamp, même en présence d'acide libre, et la complète insolubilité de leurs sulfates qui expliquent très simplement, sans qu'il soit nécessaire d'introduire aucune des nombreuses hypothèses proposées, l'impossibilité de doser l'acide sulfurique en présence du fer. Il y a toujours entraînement de ce dernier et entraînement d'autant plus considérable que la liqueur est moins acide, plus diluée et plus chaude.

Quelle est la nature de ces corps fort étranges à bien des égards? M. Béchamp les a considérés comme des oxychlorures d'un genre particulier dans lesquels le chlorure et l'oxyde se trouvent en proportions variables suivant les conditions de l'expérience, et leur a donné la formule générale Fe^2Cl^6, mFe^2O^3. C'est ainsi que son premier corps serait $Fe^2Cl^6, 5Fe^2O^3$ et le prétendu *oxyde soluble* de Graham $Fe^2Cl^6, 83Fe^2O^3$. Il est à peine besoin de dire que cette opinion n'était pas soutenable même à l'époque déjà lointaine où elle a été formulée. Des corps qui ont une réaction fortement acide, qui décomposent les carbonates avec effervescence et dans lesquels il n'y a pas de chlorure ferrique puisque le nitrate d'argent n'y donne pas de précipité, ne peuvent être des oxychlorures. Non moins inadmissible est la notion de composition en proportions indéfiniment variables appliquées à des corps de propriétés chimiques si nettement déterminées.

III.

Il faut reconnaître du reste que l'interprétation de semblables composés présente actuellement encore de grandes

difficultés, et ne peut être tentée qu'avec bien des réserves. Si le dernier demi-siècle a changé du tout au tout le caractère de la chimie du carbone, il a passé sur la chimie minérale sans modifier en quoi que ce soit ses idées directrices et ses notions fondamentales. Nous en sommes encore, il ne faut pas se le dissimuler, aux conceptions de Berzélius, et la façon d'écrire a seule subi une transformation. Mais qu'on écrive SO^3KO ou SO^4K^2 en quoi cela change-t-il le fond des choses? Qu'on se place au point de vue des poids ou au point de vue des volumes, on en arrive toujours à admettre qu'un sel ne peut se former que lorsqu'un acide et une base se combinent avec élimination d'eau d'après les équations $SO^3HO + KOHO = SO^3KO + 2HO$ ou $SO^4H^2 + 2KOH = SO^4K^2 + 2H^2O$. Cela ne présentait d'ailleurs aucune difficulté tant qu'on n'avait affaire qu'à des sels normaux, les seuls qu'on ait eus en vue anciennement. Mais depuis sont venus, de plus en plus nombreux, les composés pseudo-salins, ces corps auxquels on a donné le nom de *complexes,* terme vague qui ne préjuge rien sur leur constitution. Leur caractère le plus frappant, celui qui les distingue immédiatement des véritables sels, c'est qu'ils ne font pas de doubles décompositions, ce qui revient à dire que leurs éléments constituants se trouvent dissimulés à leurs réactifs ordinaires, que leur acide et leur base ont perdu en se combinant leurs propriétés caractéristiques, absolument comme le font les alcools lorsqu'ils se combinent à des acides pour former des éthers.

Quelle est la nature de ces corps? et en quoi leur constitution se distingue-t-elle de celle des véritables sels? Jusqu'ici on ne l'a pas défini et qui plus est on n'a pas même cherché à le définir. On a bien tâché de les représenter dans chaque cas particulier au moyen des formules de *structure* empruntées aux spéculations les plus hasardées de la Chimie organique, mais il n'est pas difficile de

montrer que cette façon de procéder est profondément irrationnelle. Les formules *développées* n'ont leur raison d'être que dans la coexistence de multiples fonctions qu'on rencontre si souvent dans les composés du carbone; quelle raison y a-t-il de les appliquer à la Chimie minérale où l'on n'admet que des acides, des bases et des sels et où ces trois fonctions sont censées ne jamais coexister dans un même corps?

Pour qu'un semblable mode de représentation ait un sens et ne soit pas un simple jeu de l'esprit, il faut donc commencer par modifier profondément les conceptions fondamentales de la Chimie minérale, y introduire la notion des fonctions variées que la Chimie organique nous a fait connaître et dont elle a tiré de si féconds résultats. L'ancienne Chimie minérale, celle des acides, des bases et des sels, a fait son temps; après avoir rendu d'immenses services et déblayé le terrain, elle tourne actuellement dans un cercle vicieux dont elle ne pourra sortir qu'en abattant les barrières, en apparence infranchissables, qui semblent la séparer de la Chimie organique. Il n'est pas vrai que le carbone et l'azote soient les seuls éléments susceptibles de donner ces combinaisons éminemment plastiques qu'on peut déformer presque indéfiniment. D'autres éléments comme le silicium, bien minéral cependant, puisqu'il constitue une bonne partie de la croûte terrestre, peuvent donner des composés tout à fait semblables. D'ailleurs et sans parler des sels que les alcaloïdes font avec les acides minéraux ou les bases minérales avec des acides organiques, ne connaît-on pas un grand nombre de corps organo-métalliques dans lesquels les métaux les plus divers se combinent aux radicaux carbonés les plus variés ou les remplacent dans leurs combinaisons avec d'autres radicaux appartenant également à la Chimie organique? L'acide cyanhydrique et l'ammonium sont des composés qui jouent dans le domaine de la Chimie orga-

nique un rôle capital, puisqu'ils sont des points de départ d'une longue suite de combinaisons, et pourtant le cyanure et le chlorure de potassium, les sulfates ammonique et potassique sont chimiquement et géométriquement isomorphes. Il faut conclure de tout cela que les deux branches de la Chimie, antagonistes jusqu'ici, ne présentent aucune différence essentielle; que les conceptions admises dans l'une doivent s'appliquer intégralement dans l'autre, et qu'il importe dès lors de les soumettre aux mêmes procédés d'investigation. Cette vérité, dont la méconnaissance a été si nuisible aussi bien à la Chimie du carbone qui, opérant sur un petit nombre d'éléments, a fini par devenir trop abstraite, qu'à la Chimie minérale qui, se mouvant dans un cercle étroit de notions générales, est restée trop simpliste, apparaît particulièrement évidente lorsqu'on aborde l'étude des corps *complexes*.

Ces corps ne constituent pas un groupe homogène, ils présentent plusieurs types très variés par leur origine et leurs fonctions. Ce sont tantôt des acides composés de deux radicaux de même nature, comme dans les acides silicotungstique et phosphomolybdique, ou de deux radicaux de nature différente comme dans l'acide chloroplatinique; tantôt des bases, très énergiques, comme les cobaltamines; tantôt, enfin, des composés mixtes ayant les apparences de sels, comme le sulfate vert de chrome ou les *oxychlorures* de M. Béchamp. Ce sont ces pseudosels que nous avons à examiner.

Ici encore il faut faire des distinctions, car ce n'est pas là une classe bien définie par un ensemble de caractères chimiques. Parmi ces corps il en est qui, d'ailleurs parfaitement neutres aux indicateurs, peuvent se combiner aux acides et former non des sels, mais des acides complexes. Tel est le cas du sulfate vert de chrome qui peut se combiner à 1, 2 ou 3^{mol} de SO^4H^2 pour donner les trois acides chromosulfuriques dans lesquels la totalité de

l'acide sulfurique est dissimulée. Le sulfate vert de chrome est donc un véritable alcool qui se comporte comme l'alcool ordinaire dans l'acide éthylsulfurique. D'autres de ces corps se rapprochent bien davantage des sels, car ils ne peuvent se combiner ni aux acides ni aux bases; ils ne s'en distinguent que par l'absence de certaines réactions qui sont caractéristiques pour leurs éléments; tels sont les *oxychlorures* de M. Béchamp et les nombreuses combinaisons des terres rares que nous étudierons plus loin. Si l'on considère les propriétés distinctives de cette dernière catégorie de pseudo-sels, on est frappé de leur analogie étroite avec les éthers tels qu'on les conçoit dans la Chimie organique. Comme eux, ils sont composés de deux éléments antagonistes, une base d'une espèce particulière et un acide; comme eux aussi, les deux éléments constituants ne se reconnaissent plus au moyen de leurs réactifs ordinaires; comme eux enfin, ils ne sont pas électrolytes. On est conduit ainsi tout naturellement à assimiler cette sorte de combinaisons *aux éthers composés, c'est-à-dire à des combinaisons engendrées avec élimination d'eau.* Cette conception comporte une conséquence nécessaire : puisque les vrais sels ont des propriétés inverses de celles des éthers, qu'ils conduisent l'électricité et que leurs éléments ne sont nullement dissimulés, il faut qu'ils aient un mode de formation différent : *qu'ils se produisent sans élimination d'eau.* Ainsi s'établit la différence fondamentale qu'on ne trouve formulée nulle part, entre les éthers et les sels, sans distinction de ceux qui appartiennent à la Chimie du carbone et ceux qui font partie de la Chimie des métaux. *Un même hydroxyde,* $Fe^2(OH)^6$ *par exemple, peut être alcool ou base suivant que les conditions de l'expérience lui permettent ou l'empêchent d'éliminer de l'eau lorsqu'il se combine à un acide.*

Une telle interprétation rencontre sans doute une objec-

tion considérable à laquelle il nous faut répondre. Elle suppose, en effet, que tous les *sels* contiennent de l'eau de constitution dont la quantité est déterminée par la valence de la base et de l'acide qui se combinent; or il existe non seulement des composés salins avec une quantité d'eau moindre que celle exigée par la formule, mais encore un grand nombre de sels anhydres. Nous allons montrer par deux exemples qu'un examen plus attentif des faits permet de répondre à cette objection. D'après ce que nous venons de dire, le perchlorure de fer, en tant que *sel normal*, devrait avoir pour formule

$$Fe^2(OH)^6 6ClH$$

et renfermer, par conséquent, $6H^2O$, et pourtant on connaît des hydrates avec 5^{mol} et même 4^{mol} d'eau. Mais ces hydrates sont manifestement des corps d'une tout autre nature; ils ne présentent pas, comme les hydrates d'un même sel, de simples dégradations de teintes; ils ont une couleur complètement différente, puisqu'ils sont non pas jaunes, mais brun foncé, presque noirs, rappelant les corps de M. Béchamp ou encore l'oxychlorure

$$Fe^2(OH)^2Cl^4.$$

On ne peut, malheureusement, pas constater directement leur caractère complexe, car ils sont fort instables et reproduisent le corps normal au contact de l'eau. Mais il est facile de se convaincre du changement de fonction chimique sur un corps voisin qui présente des phénomènes analogues. Lorsqu'on évapore la solution du chlorure de chrome violet, même à la température ordinaire, elle verdit en se concentrant et finit par déposer des cristaux verts qui renferment, d'ailleurs, la même quantité d'eau. Ces cristaux, qui sont assez stables et se conservent du moins pendant un certain temps en solution, n'appartiennent plus à un sel, le nitrate d'argent n'en précipite

plus que les deux tiers du chlore. Le chlorure violet $Cr^2(OH)^6 6ClH, 6H^2O$ en passant de l'état dissous à l'état solide s'est donc transformé en $Cr^2(OH)^4 Cl^2 4ClH, 8H^2O$. On peut conclure de là avec grande vraisemblance que les deux hydrates de chlorure ferrique à 5 et à $4H^2O$ ne sont pas $Fe^2Cl^6, 5H^2O$ et $Fe^2Cl^6, 4H^2O$, mais

$$Fe^2(OH)^5Cl, 5ClH \quad \text{et} \quad Fe^2(OH)^4Cl^2, 4ClH.$$

Il est même très probable que l'heptahydrate découvert par M. Rozeboom (¹) n'est pas $Fe^2(OH)^6 6ClH, H^2O$, qu'il a la constitution $Fe^2(OH)^5Cl\, 5ClH, H^2O$, non seulement à cause de sa couleur qui rappelle beaucoup le pentahydrate, mais encore parce que son point de fusion (32°, 5) est inférieur à celui de l'hydrate à $12H^2O$ (37°), contrairement à ce qui s'observe dans les hydrates normaux.

Le second exemple est encore plus instructif. Le chlorure de plomb qui, d'après notre manière de voir, devrait être $Pb(OH)^2 2ClH$, cristallise à l'état anhydre même aux basses températures, et pourtant en solution il se comporte comme un véritable sel. Mais il est facile de voir que ce caractère salin *ne se manifeste qu'en présence de l'eau;* en solution chlorhydrique le corps devient nettement complexe, et l'hydrogène sulfuré ne précipite plus le plomb. Le même phénomène s'observe, comme on sait, avec le sulfate de plomb dissous dans de l'acide sulfurique concentré.

A ces faits on peut en ajouter beaucoup d'autres non moins connus. C'est ainsi qu'un grand nombre de chlorures hydratés qui arrivent si facilement à l'état de

$$M(OH)^2 2ClH$$

ne peuvent perdre leurs deux dernières molécules d'eau sans subir de décomposition; c'est ainsi encore que beau-

(¹) *Zeitsch. f. phys. Ch.,* t. X, 1892, p. 482.

coup de sulfates, aussi bien ceux de la série magnésienne que ceux des sesquioxydes qu'on déshydrate avec tant de peine, ne reprennent plus l'eau qu'avec une extrême lenteur, ou ne la reprennent même plus du tout, comme c'est le cas du sulfate de chrome. C'est ainsi enfin que le chlorure de chrome qui, dans le sel hydraté, a pour l'eau une affinité telle qu'il ne se déshydrate même pas partiellement lorsqu'on le cristallise dans l'alcool absolu, à l'état anhydre ne se combine plus du tout à l'eau. On est tout naturellement amené à conclure que *les corps anhydres ayant perdu une partie de leur eau ne sont plus des sels, mais de véritables éthers, et qu'ils ne reprennent leur caractère salin que lorsqu'ils peuvent, au contact de l'eau, reprendre les hydroxyles nécessaires à leur constitution.*

Ils ne diffèrent entre eux que par la plus ou moins grande facilité avec laquelle ils s'éthérifient en passant à l'état solide et se saponifient en se dissolvant dans l'eau. Quelques-uns d'entre eux, comme le sulfate ou le chlorure potassiques, ne paraissent pas pouvoir rester à l'état de sels en dehors de leur solution ; d'autres, comme NaCl, ne le peuvent qu'à très basse température. D'autres, et les composés $HgCl^2$, $HgBr^2$, HgI^2 en sont un intéressant exemple, se comportent comme des éthers, même au sein de l'eau. On sait, en effet, que ces trois composés présentent dans l'ensemble de leurs propriétés chimiques et physiques de singulières anomalies. L'élément halogène n'y est pas entièrement précipitable par le nitrate d'argent et, en solution, ils se comportent, au point de vue de la conductibilité électrique et de la pression osmotique, comme des non-électrolytes. L'un de nous a montré aussi (¹) que l'acide sulfochromique

$$Cr^2O(OH)^4(SO^3)^4, H^2O,$$

(¹) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXVII, p. 689.

qui forme avec tous les métaux des combinaisons insolubles, mais ne précipite pas les composés complexes, comme les chlorures de platine ou d'or, le sulfate vert de chrome, etc., était sans action sur la solution des composés haloïdes du mercure, alors qu'il précipitait le nitrate ou l'acétate mercuriques. Il faut donc admettre que ces corps solides ou dissous sont à l'état d'éthers HgX^2 et non à l'état de sel $Hg(OH)^2 2XH$.

Nous ferons remarquer incidemment que cette façon de voir présente le grand avantage non seulement d'établir une distinction précise entre les éthers et les sels aussi bien organiques que minéraux et d'interpréter toute une catégorie de corps *complexes*, mais encore d'expliquer sans aucune autre hypothèse les propriétés des solutions pour lesquelles on a imaginé la théorie si peu vraisemblable des *ions*. On sait que cette théorie est née de la nécessité de mettre d'accord une idée préconçue et les faits d'expériences qui la contredisaient formellement, l'assimilation des solutions à l'état gazeux qui aboutissait à la formule $pv = RT$, et l'observation donnant pour la pression osmotique des chiffres i fois trop forts. On fut amené ainsi à admettre que le nombre des molécules libres dans la solution pouvait dans certains cas être plus grand que ne l'indiquait la formule, qu'il devait s'être produit une scission entre métal et acide d'autant plus grande que plus grande est la dilution : ces molécules isolées étant d'ailleurs, grâce à la charge électrique qu'elles portent, d'une tout autre nature que celle que la Chimie connaît. Les idées que nous venons d'exposer permettent d'entrevoir une interprétation beaucoup plus plausible. La solution saline pouvant contenir à la fois des molécules éthérifiées et saponifiées et d'autant plus des dernières que la quantité d'eau est plus considérable, les solutions étendues se distinguent non par le nombre, mais par le poids et le volume plus grands des molécules, ce qui, au

point de vue de la pression osmotique, doit produire le même résultat.

Ces notions sur la constitution des sels admises, il importe de remarquer qu'elles s'appliquent aussi bien aux molécules monomères qu'aux molécules plus ou moins condensées qui peuvent donner, suivant les circonstances, soit des sels normaux, soit des éthers.

Nous venons d'examiner le cas le plus simple, la formation d'un éther par déshydratation d'un sel, mais d'autres cas se présentent fréquemment qui compliquent beaucoup le problème. On trouve un cas de ce genre dans le sulfate vert de chrome $Cr^2O(OH)^4(SO^2)^3(OH)^6$ qui s'obtient par déshydratation partielle du sulfate violet normal $Cr^2(OH)^6 3SO^4H^2$. Ce corps, dans lequel l'oxyde de chrome et l'acide sulfurique sont complètement dissimulés, n'est ni un sel ni un éther; il possède toutes les propriétés d'un alcool, car il a six hydroxyles susceptibles de fixer des radicaux acides avec élimination d'eau, et de former ainsi des acides bi-, tétra- et hexavalents dans lesquels tous les éléments sont également dissimulés.

Nous trouvons un exemple analogue dans les combinaisons du platine avec le chlore qui nous intéressent particulièrement ici, car elles présentent de nombreuses ressemblances avec les composés du fer dont nous nous occupons et les composés des terres rares dont il sera parlé plus loin.

Le chlorure de platine normal devrait être

$$Pt(OH)^4 4ClH$$

et avoir les propriétés d'un sel. Un semblable corps n'existe pas parce que, comme M. Blondel l'a montré (¹), l'hydroxyde platinique est un corps à fonctions mixtes ayant $Pt(OH)^2(OH)^2$ avec deux hydroxyles acides et deux hydroxyles pouvant être, suivant les circonstances, basi-

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8ᵉ série, t. VI, 1905, p. 81.

ques ou alcooliques. De telle sorte que les composés *normaux* ne peuvent être que $Pt(OH)^2(OH)^2 2ClH$, $Pt(OH)^2(OH)^2SO^4H^2$ ou $Pt(OH)^2 2KHO(HO)^2$, et M. Blondel a réussi à préparer ces composés qui n'avaient pas été entrevus par suite de leur instabilité. Ainsi s'explique très simplement ce fait, en apparence paradoxal, que les chlorures platiniques renfermant le nombre d'atomes de chlore satisfaisant aux quatre valences du platine sont invariablement des corps complexes. Toute introduction de chlore dans le chlorure normal

$$Pt(OH)^2(OH)^2 2ClH$$

doit nécessairement provoquer une élimination d'eau et, par conséquent, la formation d'un corps anormal. Tel est le cas du composé $PtCl^4, 5H^2O$ que Norton et, plus tard, M. Pigeon ont pris pour un chlorure et qui est, en réalité, un acide tétrachloroplatinique $Pt(OH)^2Cl^2 2ClH, 3H^2O$, corps à double fonction comme l'acide tartrique, par exemple; il peut en effet donner avec un sel d'argent le composé insoluble $Pt(OH)^2Cl^2 2ClAg$, et il peut aussi, traité par ClH, éliminer de l'eau et donner un éther acide qui est l'acide chloroplatinique

$$Pt(OH)^2Cl^2 2ClH + 2ClH = PtCl^4 2ClH + 2H^2O.$$

M. Pigeon a montré que le corps de Norton pouvait être transformé par la chaleur en chlorure anhydre, mais il est de toute évidence que ce n'est pas là une simple déshydratation; la perte d'eau se fait difficilement à 215° dans le vide et en présence de potasse fondue.

C'est donc une polymérisation, une soudure de molécules avec départ d'eau, phénomène toujours lent et progressif. Le chlorure anhydre n'est donc pas $PtCl^4$, mais Pt^nCl^{4n}.

Cette faculté de condensation qui se manifeste avec une extrême facilité dans les composés platiniques les plus divers (Blondel) est tout à fait comparable à celle qu'on

constate dans l'oxyde de fer et dans les oxydes de thorium et de cérium. Elle ne dépend donc pas de la valence du radical métallique et de la formule de l'oxyde : elle est caractéristique, du moins à ce degré d'intensité, de certains éléments.

Ces deux conceptions générales : polymérisation des molécules et combinaisons complexes se faisant toujours avec élimination d'eau, permettent de tenter une interprétation des *oxychlorures* de M. Béchamp, qui ressemblent à tant d'égards, comme nous le verrons par la suite, à quelques-unes des combinaisons les plus intéressantes des terres rares. M. Nicolardot ([1]), qui a continué avec succès nos anciennes recherches et a fait un travail très complet sur les multiples isomères du sesquioxyde de fer, a donné une formule générale qui semble concorder d'une façon satisfaisante avec les résultats analytiques et rendre compte des propriétés particulières de ces corps : leur état condensé et leur caractère de composés complexes. Il admet que 3^{mol} $Fe^2(OH)^6$ se soudent avec élimination de $3H^2O$. Ce qui donne pour un degré quelconque de condensation

$$\left[Fe^{2n}O^{\frac{3n-3}{2}}(OH)^{3n-3}\right](OH)^6.$$

Les six hydroxyles placés en dehors du radical peuvent seuls fournir des combinaisons avec des acides. Le sel normal d'un semblable oxyde serait

$$\left[Fe^{2n}O^{\frac{3n-3}{2}}.(OH)^{3n-3}\right](OH)^6 6\,ClH,$$

mais il ne paraît pas exister, du moins dans les conditions où l'on opère; en présence de l'acide chlorhydrique en excès, il se transforme immédiatement en composé complexe

$$\left[Fe^{2n}O^{\frac{3n-3}{2}}(OH)^{3n-3}\right]Cl^6 6\,ClH$$

([1]) *Loc. cit.*

par un mécanisme fort semblable à celui que l'un de nous a décrit pour les oxalates bleus de chrome et l'acide chromotrisulfurique de M. Recoura ([1])

$$Cr^2O^3 3C^2O^3 3C^2O^4H^2,$$
$$[Cr^2O(OH)^4]3SO^3 3SO^4H^2,$$

corps également complexes et dans lesquels la totalité du radical acide est dissimulée. On comprend ainsi très bien pourquoi dans le corps de M. Béchamp la moitié du chlore peut être saturée par un alcali sans provoquer la destruction de la molécule et l'élimination de l'hydroxyde.

Nous devons dire maintenant quelques mots sur une autre espèce d'oxyde ferrique, parce que nous en trouverons l'équivalent dans les composés du cérium. Au moment où M. Béchamp publiait ses importantes recherches, Péan de Saint-Gilles faisait connaître dans une courte Note ([2]) la curieuse transformation qu'éprouvait une solution d'acétate ferrique lorsqu'on la soumettait à une ébullition prolongée. Elle devient rouge brique, opalescente; les acides minéraux monovalents en précipitent un corps qu'il prit pour de l'oxyde de fer soluble modifié. Pas plus que le composé de Graham obtenu par dialyse, le corps de Péan de Saint-Gilles n'est un *oxyde soluble,* c'est une combinaison *complexe* renfermant une grande quantité de base et une quantité très petite d'acide. A ce point de vue, il ressemble donc à la série des corps de M. Béchamp dont le corps de Graham est le dernier terme; il s'en distingue pourtant très nettement non seulement par sa couleur, sa très faible solubilité et l'opalescence de ses solutions, mais encore par plusieurs caractères chimiques essentiels. Le plus frappant de ces caractères est sa façon de se comporter à la dialyse. Nous avons vu que les chlorures de M. Béchamp perdaient de l'acide et se polyméri-

---

([1]) *Bull. Soc. chim.,* 3e série, t. XXVII, p. 666.
([2]) *Ann. de Ch. et de Phys.,* 3e série, t. XLVI, 1856, p. 47.

saient de plus en plus pour arriver au chlorure stable de Graham; les chlorures de Péan perdent aussi plus ou moins rapidement leur acide, mais il se dépose en même temps un oxyde insoluble qui est de l'oxyde de fer pur. Cet oxyde est pulvérulent, rouge brique *et ne fait pas incandescence quand on le calcine;* il a donc manifestement une autre constitution. Il est facile de le démontrer plus directement encore en transformant les corps de Béchamp en corps rouges ayant tous les caractères des corps de Péan de Saint-Gilles. En effet, si l'on chauffe vers 200° l'un des corps de M. Béchamp devenu insoluble par la dessiccation, il perd de l'eau, puis de l'acide chlorhydrique, devient rouge et *soluble;* il a donc complètement changé de nature.

Nous avons donné aux oxydes bruns le nom de *méta*-oxydes et à l'oxyde rouge le nom de *para*-oxyde, sans attacher d'ailleurs de valeur théorique à des termes qui, en Chimie minérale, n'ont jusqu'ici aucune signification précise et s'emploient indifféremment dans les sens les plus divers. Nous avons voulu seulement établir une différence d'ordre chimique entre les deux états que peut prendre l'oxyde de fer condensé lorsqu'il entre dans les combinaisons complexes avec les acides. Depuis les intéressantes recherches de M. Nicolardot, qui a confirmé nos principaux résultats et poussé l'étude beaucoup plus à fond, nos appellations n'ont plus de raison d'être, car il a montré que l'oxyde de fer présentait non pas deux, mais au moins six modifications nettement caractérisées et que le composé rouge que nous avions obtenu en chauffant un corps de M. Béchamp n'était pas identique au vrai corps de Péan de Saint-Gilles. Il y aurait donc ainsi plusieurs corps bruns et plusieurs corps rouges, et le problème serait infiniment plus compliqué que nous ne l'avions cru.

Cette complication ne modifie aucunement d'ailleurs

les conclusions que nous avions tirées de nos observations. Il ne nous importait, et il ne nous importe aujourd'hui que de montrer que les composés si singuliers, si contraires aux théories admises en Chimie minérale, trouvés dans quelques-uns des oxydes des terres rares, n'étaient pas des exceptions. On les retrouve en effet sous leurs formes diverses et avec tous leurs caractères particuliers dans la Chimie des oxydes les plus connus et notamment du sesquioxyde de fer.

Ces considérations générales, qui tendent à modifier radicalement les notions les plus fondamentales de la Chimie minérale, nous ont paru être une préface indispensable, car sans elles nos recherches sur les terres rares perdraient tout intérêt et se réduiraient à une série de faits sans aucun lien entre eux et par conséquent sans intérêt scientifique. Elles se ramènent à deux conceptions empruntées à la chimie du carbone et que nous introduisons dans la Chimie inorganique ; la condensation des oxydes avec déshydratation partielle, comparable à l'éthérification simple et la combinaison des bases et des acides avec élimination d'eau comparable à l'éthérification composée.

Si audacieuses qu'elles puissent paraître, ces idées très simples ouvrent un champ nouveau dans un domaine devenu depuis longtemps singulièrement stérile et ont le grand avantage de relier directement entre elles, par la notion *de fonction,* les deux branches antagonistes de la Chimie.

IV.

Nous ne pouvons terminer cette introduction sans discuter avec quelque détail la question de l'atomicité des métaux, de la cérite et de la gadolinite, car elle touche au fond même des théories actuelles. Nous n'osons pas dire que cette question soit controversée, car presque

tous les chimistes acceptent aujourd'hui la triatomicité dans les oxydes inférieurs, les uns avec enthousiasme, les autres sans grande conviction ; mais nous pouvons affirmer sans hésitation qu'elle est loin d'être résolue. La meilleure preuve qu'on puisse en donner, c'est qu'on cherche constamment des arguments nouveaux, sentant bien que les arguments anciens sont insuffisants. Parmi les arguments présentés jusqu'ici, en bien petit nombre d'ailleurs, celui qui dans l'esprit des partisans de la trivalence domine de beaucoup tous les autres, est d'ordre purement métaphysique, c'est l'exigence du *système périodique* qui n'a de place pour les terres rares que si elles consentent à devenir des sesquioxydes. Nous n'avons donc pas à nous en occuper; nous ferons remarquer cependant que le nombre toujours croissant de terres nouvelles rendait leur introduction dans le *système* de plus en plus difficile; il a fallu recourir à toutes sortes d'artifices, à des classifications en groupes, ce qui est la négation même de l'idée première de la périodicité des poids atomiques, à des dispositions dans l'espace, c'est-à-dire à des hypothèses qui ne sont même plus de la métaphysique et appartiennent au domaine de la fantaisie pure sur lequel la science exacte n'a aucune prise.

Les autres arguments sont d'ordre *physique*, pas un n'est tiré de la *chimie* des terres rares. On a invoqué la chaleur spécifique, déterminée jadis par Hillebrand et Norton entre 0°-100° sur des métaux très impurs et dont on ne pouvait, à cette époque, déterminer, même approximativement, les impuretés. Mais qui donc croit sérieusement aujourd'hui à la loi de Dulong et Petit, depuis qu'il a été démontré surabondamment que la chaleur spécifique était fonction de la température et que dès lors le choix du point convenable était livré à l'arbitraire?

Qui sait si, à des températures supérieures, les métaux de la cérite ne donneraient pas des chiffres correspondant

à la diatomicité? La chaleur spécifique du fer entre 0° et 1200° ne varie-t-elle pas du simple au quadruple, et Weber n'a-t-il pas démontré depuis longtemps que le bore, le silicium et le carbone ne rentraient dans la règle qu'à des températures assez élevées? Mais il est une autre réflexion qu'on ne peut s'empêcher de faire ici. La glucine, qui a été considérée anciennement comme sesquioxyde, est devenue GlO pour les besoins de la classification périodique. Or Nilsson a montré que la chaleur spécifique du glucinium conduisait nettement à la formule Gl^2O^3; on a passé outre trouvant la preuve insuffisante. Comment se fait-il que ce qui est universellement admis comme décisif dans un cas, devienne de nulle valeur dans l'autre? N'est-ce pas là le signe évident d'une idée préconçue, c'est-à-dire de la négation même de la Science?

On a dit aussi [1] que l'ébullioscopie et la conductibilité électrique démontraient sans réplique la triatomicité du cérium et de ses congénères. Quoique ces sortes de déterminations ne soient fondées que sur des règles empiriques ne se rattachant par aucune loi rationnelle aux poids atomiques, il n'est pas sans intérêt d'en dire quelques mots, ne serait-ce que pour montrer de quels *à peu près* on se contente parfois de nos jours dans les recherches physico-chimiques.

M. Muthmann a opéré sur du chlorure de cérium anhydre dissous dans l'alcool dont la constante ébullioscopique est de 11,5. Ce chiffre ne pouvait lui convenir, car il donnait un poids moléculaire de 207, intermédiaire entre $Ce''Cl^2 = 164$ et $Ce'''Cl^3 = 264$; il prit donc, parmi les chiffres trouvés jadis par Beckmann pour les solutions de LiCl(16,3) CdI^2(12,9) et $C^2H^3O^2K$(11,6) supposées partiellement dissociées, le chiffre 13 qui n'est même pas la moyenne exacte des trois, parce qu'il *considérait* son

---

[1] MUTHMANN, *Ber. D. Ch. G.*, t. XXXI, 1898, p. 1829.

chlorure dissocié lui aussi, et obtint ainsi un poids moléculaire de 233 assez voisin de 264 qu'il s'agissait d'obtenir.

Sans parler de cette étrange idée de choisir, pour démontrer la trivalence d'un composé, une constante trouvée pour les métaux mono et bivalents, il est clair qu'avec de pareilles substitutions de constantes on peut démontrer aisément les propositions les plus contradictoires.

Quant à la conductibilité électrique, M. Muthmann a choisi avec raison le lanthane, le plus électropositif de toute la famille, et a expérimenté sur le nitrate, le chlorure et le sulfate. Les deux premiers sont, comme on sait, fort instables, ils lui ont donné des nombres conformes à sa thèse; le dernier, de beaucoup le plus stable pourtant, lui a donné 47 au lieu de 60 dans le cas de la trivalence et 40 dans le cas de la bivalence, il conclut cependant sans hésiter à la première « parce qu'il n'est nullement invraisemblable d'admettre qu'il se fait des anions de bisulfate ». Il ne nous paraît pas bien utile de discuter de semblables conclusions.

Beaucoup plus sérieux, en apparence du moins, sont les arguments tirés de l'isomorphisme. On a longtemps et vainement cherché des analogies de forme entre les sels des métaux connus; il semblait qu'elles constituaient une famille absolument à part, sans rapport aucun avec les autres. Seul le sulfate de thorium à $9H^2O$ présentait une indéniable ressemblance géométrique avec le sulfate uraneux. Mais, outre que la formule des oxydes de l'uranium est elle-même jusqu'ici fort douteuse, on ne sait pas si les deux composés peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions, et si la ressemblance n'est pas purement accidentelle.

Dans ces temps derniers la question a fait cependant un grand pas. C'est d'abord M. Göste Bödemann (1), qui

(1) *B. D. Ch. G.*, t. XXXI, 1898.

trouve que le nitrate et le sulfate de bismuth, quoique n'ayant pas la même hydratation, donnent une série ininterrompue de mélanges avec les sulfates et les nitrates des terres rares. C'est surtout MM. Urbain et Lacombe ([1]) qui montrent que le sel double

$$Bi^2O^3 3N^2O^5 3MgO N^2O^5, 24H^2O$$

avait la même forme que les sels

$$M^2O^3 3N^2O^5 3MgO N^2O^5, 24H^2O,$$

dans lesquels M représente l'un quelconque des métaux de la famille du cérium ou de l'yttrium considéré comme triatomique. Ces observations très intéressantes parurent être une victoire décisive pour les partisans de la triatomicité; mais l'un de nous a montré que les conclusions qu'on en tirait n'étaient nullement légitimes.

Si dans certaines de leurs combinaisons les terres rares peuvent être remplacées par le sesquioxyde de bismuth, elles remplacent dans d'autres les monoxydes alcalino-terreux. En effet les silicotungstates neutres

$$(12TuO^3.SiO^2)2MO, 27H^2O,$$

dans lesquels M = Ce, La, Di, sont identiques, quant à leur composition, à leur forme cristalline et à leurs propriétés optiques au sel de calcium

$$(12TuO^3.SiO^2)2CaO, 27H^2O,$$

avec lequel ils cristallisent en toutes proportions, à la condition que la cristallisation se fasse à une température qui ne soit pas trop élevée et que la solution ne renferme pas un grand excès d'acide nitrique. Dans le cas contraire les terres rares donnent des sels acides, et le sel de calcium des hydrates inférieurs qui se déposent les uns et les autres rigoureusement purs. Ceci répond à l'objection qu'on pourrait faire d'une sorte d'entraînement par la

([1]) *Bull. Soc. Minér.*, 1905, t. XXVIII, p. 201.

masse considérable de l'acide silicotungstique. La cristallisation simultanée ne se fait que lorsque les réseaux des deux corps sont suffisamment voisins; il ne le sont plus dans les hydrates autres que celui à $27H^2O$ et, dans toutes les conditions où cet hydrate ne peut se former pour les deux corps à la fois, ils cristallisent séparément sans aucun entraînement réciproque.

Il y a plus. Le silicotungstate neutre de thorium possède deux hydrates à $30H^2O$ et à $27H^2O$; ce dernier seul tout à fait identique à l'hydrate correspondant des sels cériques et par conséquent à l'hydrate supérieur du sel de calcium. Si l'on cristallise entre 0° et 15° un mélange en proportions quelconques de silicotungstates de thorium et de calcium, on obtient deux sortes de cristaux, les uns à $30H^2O$ sans trace de chaux, les autres à $27H^2O$ sans trace de thorine. A une température supérieure tous les cristaux sont à $27H^2O$, et les quantités des deux bases dépendent de la proportion de sel mélangé. Les choses se passent un peu autrement lorsqu'on mélange la thorine à l'une des terres de la cérite. A basse comme à haute température tous les cristaux renferment les deux bases en proportions indéfiniment variables; mais suivant la température ils sont tantôt à 30° tantôt à 27°, quoique les terres de la cérite seules ne donnent pas d'hydrate à $30H^2O$ même à 0°.

En présence de cet isomorphisme dans le sens le plus strict, le plus rigoureux du mot, d'une part avec un sesquioxyde, de l'autre avec un monoxyde, une seule conclusion demeure possible, l'isomorphisme n'est pas une loi chimique; c'est un phénomène d'ordre réticulaire qui appartient tout entier à la physique moléculaire. *Chaque fois que deux réseaux sont analogues ils peuvent se mélanger en toutes proportions, quelle que soit la composition chimique des corps auxquels ces réseaux appartiennent*, telle est la forme générale qu'il

faudra donner désormais à la loi de Mitscherlich. Cela résulte du reste d'une considération très simple de philosophie scientifique. La loi fondamentale de la Chimie, celle qui est sa raison d'être et dont toutes les autres découlent, est la combinaison en proportions définies; or le caractère propre de l'isomorphisme est la variabilité indéfinie des mélanges, la continuité de phénomènes, caractères qui appartiennent à toutes les manifestations physiques.

Il ne s'ensuit nullement, bien entendu, qu'il faille s'abstenir de faire intervenir l'isomorphisme dans toutes les questions qui touchent à l'établissement d'une formule chimique. Il a rendu et rendra encore, sous ce rapport, de nombreux services; une longue observation nous a appris que les composés de constitution semblable ont *en général* des formes voisines, ou, plus exactement, des réseaux analogues, car la similitude des formes n'est pas une condition suffisante pour la cristallisation simultanée. L'impossibilité d'obtenir des mélanges isomorphes des chlorures de potassium et de sodium, tous deux cubiques cependant, en est un très frappant exemple. Mais ce n'est pas là une loi reliant la constitution intime des corps à leur structure, c'est une simple règle empirique, souffrant de nombreuses exceptions et dont la réciproque n'est pas vraie. Des corps chimiquement fort différents peuvent en effet présenter des formes identiques. L'isomorphisme ne peut donc servir en Chimie, comme toutes les propriétés physiques du reste, qu'à titre consultatif, soit pour confirmer les conclusions chimiques, soit pour les remplacer *provisoirement* quand elles n'existent pas encore.

Dans le problème de l'atomicité des éléments ou de la valence des composés, si exclusivement chimique, puisqu'il ne présente qu'une des faces de la loi des proportions définies, c'est la Chimie seule qui peut donner une solution précise et définitive.

Lorsque l'on étudie l'histoire de la chimie minérale au commencement du XIXe siècle, au moment où Berzélius lui donnait la forme qu'elle a conservée à peu de chose près jusqu'à nos jours, on constate que la forme de la plupart des oxydes a été très exactement déterminée sans aucune intervention d'aucune propriété physique, pas même de l'isomorphisme qui n'a été trouvé qu'après coup et dont l'usage ne s'est généralisé que beaucoup plus tard. Ce sont les analogies de composition, les similitudes de l'origine et des réactions qui ont guidé le grand chimiste suédois dans chaque cas particulier et lui ont permis grâcc à un merveilleux tact chimique de voir juste presque toujours. La meilleure preuve qu'on en puisse donner, c'est que les erreurs qu'on lui reproche aujourd'hui, la glucine, la thorine, les terres cériques, les oxydes d'uranium, se rapportent à des composés dont les connaissances théoriques et expérimentales modernes ne sont pas parvenues à fixer définitivement la valence.

De nos jours les considérations déterminantes qui chez les anciens chimistes étaient en quelque sorte intuitives ont pris une forme plus précise. La Chimie organique a introduit la notion fondamentale de fonctions tantôt fixes, tantôt variables, mais pouvant toujours être déterminées sans ambiguïté. Or, les divers degrés d'oxydation d'un élément se distinguent précisément par leur manière d'être, par leur réaction, par leur *fonction*, tantôt basique, tantôt acide, tantôt mixte. Il est clair que, si l'on pouvait trouver pour chaque espèce d'oxyde toutes les fonctions qui la caractérisent et toutes les transformations possibles de ces fonctions, la question de leur valence serait résolue, sans qu'il soit nécessaire de recourir à aucune notion étrangère, à aucune hypothèse d'ordre physique. Malheureusement nous ne pouvons le faire aujourd'hui que très approximativement et avec beaucoup de réserves. Cela tient à ce qu'en Chimie minérale l'idée de fonction n'a pas

encore acquis droit de cité, qu'on n'y cherche que la formule brute, sans se préoccuper de la constitution intime des composés, que l'eau appartenant à la molécule est le plus souvent confondue avec l'eau de cristallisation, qu'enfin tout ce qui renferme une base et un acide, à de rares exceptions près, est considéré comme sel.

V.

Nous allons essayer cependant de caractériser aussi exactement que possible les fonctions des divers hydroxydes, ce qui nous permettra de nous prononcer avec quelque probabilité sur la formule des terres rares.

Monoxydes. — Leurs hydroxyles sont toujours *basiques* et ne changent pas ce caractère quelles que soient les conditions dans lesquelles on opère. En solution aqueuse du moins, ils ne deviennent jamais alcooliques, ne s'éliminent pas au contact des acides et par conséquent ne produisent pas de corps complexes. Il est vrai qu'il existe des composés comme $ZnOK^2O$, mais ces composés, fort peu connus d'ailleurs, sont toujours anhydres, même lorsqu'ils se sont formés dans l'eau, ne sont stables qu'en présence d'un grand excès d'alcali, et sont très vraisemblablement des hydroxydes mixtes condensés avec perte d'eau, à poids moléculaire très élevé comme nous en verrons des exemples dans les terres rares. Mais les monoxydes peuvent acquérir la fonction acide lorsqu'ils sont plus ou moins polymérisés ; on sait en effet que, précipités par les alcalis fixes, ils en retiennent toujours une certaine quantité qui ne peut leur être enlevée par les lavages. Cette polymérisation ne peut jamais se produire qu'en milieu alcalin, ce qui les distingue nettement des sesquioxydes et des bioxydes qui se condensent facilement même en milieu acide. De cette propriété caractéristique des monoxydes et de l'absence de fonctions différentes, résulte cette

conséquence intéressante : *en liqueur acide ils ne peuvent donner que des composés saturés.*

Il faut ajouter enfin que les métaux biatomiques ne présentent que des carbures non saturés MC^2 qui, au contact de l'eau, dégagent de l'acétylène.

Sesquioxydes. — Ils sont bien différents des précédents, car dans la formule $M^2(OH)^6$ les six hydroxyles peuvent être tantôt basiques, comme dans le sulfate et le chlorure violets de chrome ou l'oxalate cristallisé ([1]), tantôt alcooliques comme dans l'oxalate ou le tartrate incristallisables. Des fonctions différentes peuvent aussi coexister dans la molécule qui devient alors $M^2(OH)^2(OH)^4$, les quatre derniers hydroxyles ayant seuls les fonctions basique ou alcoolique, les deux premiers étant exclusivement acides, tels sont les composés

$$Al^2(OH)^2(KOH)^2(OH)^4; \; Cr^2(OH)^2(OH)^4 \, 2SO^2(OH)^2$$

et

$$Cr^2(OH)^2(OH)^2(SO^2)^3(OH)^6 \text{ (sulfate vert).}$$

Cette prédominance des hydroxyles basiques paraît être tout à fait caractéristique des sesquioxydes, car on la retrouve même dans les sesquioxydes des métalloïdes tels que As^2O^3, Sb^2O^3, Bi^2O^3, qu'on a l'habitude de considérer comme des acides et dont les combinaisons avec les bases sont d'une extrême instabilité si tant est qu'elles existent. Non moins caractéristique est la fonction alcoolique qu'on constate dans tous les sesquioxydes, ce qui amène la formation d'acides complexes bivalents, tels que les émétiques, les acides sesqui-chromi, ferri- et platini-oxaliques

$$M^2(OH)^4(C^2O^3)^4(OH)^2$$

ou sesquisulfurique

$$Fe^2(OH)^4(SO^3)^4(OH)^2, \; Pt^2(OH)^4(SO^3)^4(OH)^2.$$

Ces éthers acides dans lesquels le radical oxalique ou sul-

([1]) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXVII, p. 1.

furique est complètement dissimulé sont tellement propres aux sesquioxydes qu'on les retrouve pour les oxydes les plus instables, Pt^2O^3, Mn^2O^3, par exemple.

Contrairement à ce que nous avons vu pour les monoxydes, les sesquioxydes se polymérisent avec une très grande facilité *en liqueur acide,* donnant des composés tantôt solubles (chlorures ferriques de M. Béchamp), tantôt insolubles (« oxychlorures » et « sous-nitrates » de As, Sb, Bi). Les combinaisons de ces oxydes condensés avec les acides bivalents sont toutes insolubles. Cette facilité de se polymériser en présence d'un excès parfois très grand d'acide appartient à tous les sesquioxydes sans exception, et il n'y a de différence entre eux que dans le degré de condensation et de stabilité du polymère.

Enfin, les métaux trivalents donnent des carbures *saturés* qui, au contact de l'eau, dégagent du méthane.

Bioxydes. — Bien plus encore que les sesquioxydes, ils sont caractérisés par l'existence de fonctions mixtes, de telle sorte qu'il n'existe pas d'oxyde $M(OH)^4$, car tous les composés *normaux* connus jusqu'à présent $M(OH)^2X^2$ ou $MX^2(OH)^2$ correspondent à un oxyde $M(OH)^2(OH)^2$ mi-partie base et mi-partie acide. Certes on connaît des composés comme $SnCl^4Aq$ et $PtCl^4 + Aq$; on peut même dire que ce sont les seuls qu'on ait cherché à obtenir, puisqu'ils correspondaient à la tétraatomicité du radical, mais chaque fois qu'on a étudié d'un peu près ces prétendus « sels » il s'est trouvé que c'étaient en réalité des acides bivalents complexes donnant avec l'argent des composés du type $M(OH)^2Cl^2$, $2AgCl$. D'autre part, toutes les combinaisons où ce bioxyde agit comme acide ont pour formule $M(OR)^2(OH)^4$ et l'on ne connaît aucun corps $M(OR)^4(OH)^4$. On peut donc dire d'une façon générale *que toutes les combinaisons des bioxydes qui renferment plus de 2 atomes du métalloïde ou de métal monoatomique sont des combinaisons complexes,*

par conséquent indécomposables par les réactifs ordinaires. C'est là une règle qui, dans les limites malheureusement très restreintes de nos connaissances sur les bioxydes, ne présente aucune exception.

Mais il existe d'autres combinaisons très anciennement connues et dans lesquelles la quantité du radical acide est supérieure à celle exigée par la tétraatomicité du métal, tel l'acide chloroplatinique $PtCl^4 2ClH$ et ses sels, tels les nombreux composés $SnCl^4 2Cl\overset{I}{R}$ ou $TiFl^4 2FlR$ depuis longtemps décrits, combinaisons essentiellement complexes qui dérivent toutes de l'acide $MO^2(OH)^2H^2$ comme M. Blondel l'a montré pour le platine, de même que l'acide trichloracétique dérive de l'acide acétique. Ces composés s'observent même pour le silicium, quoique l'acide silicique s'éloigne beaucoup à bien des égards des bioxydes proprement dits, pour se rapprocher des composés franchement acides du soufre, du silicium et du carbone. Ces combinaisons sont tout à fait caractéristiques des métaux tétraatomiques. On trouve sans doute des corps de ce type pour les métaux bivalents tels que ZnI^2KI ou $CdCl^2KCl$; mais, outre que ces corps ne sont complexes à aucun degré et que tout l'élément halogène peut être précipité par le nitrate d'argent, ils ne constituent qu'un des termes d'une série de combinaisons semblables comme $CdCl^2 2KCl$, $CdCl^2 4KCl$. Ce sont donc de véritables sels doubles. Pour les métaux trivalents on ne connaît pas de composés $M^2Cl^6 3RCl$, mais il existe des corps ayant pour formule $Fe^2Cl^6 4KCl$ et $Al^2Cl^6 2KCl$ dans lesquels le chlore n'est nullement dissimulé et qui sont par conséquent des sels doubles tout à fait normaux. Les bioxydes se condensent comme les sesquioxydes très facilement en liqueur acide, donnant ce qu'on a appelé des métaacides à peine connus encore et qui n'ont été quelque peu étudiés que pour l'étain (Engel) et le platine (Blondel). Ce ne sont pas là des acides, ce sont des corps à fonctions mixtes

$M^5O^8(OH)^2(OH)^2$ pouvant se combiner aussi bien aux acides qu'aux bases et donner des composés solubles très stables tels que $M^5O^8(ONa)^2(OH)^2$ et $M^5O^8(OH)^2(OCl)^2$, probablement complexes et dont la constitution est loin d'être définitivement fixée. En solution aqueuse la condensation ne peut être poussée plus loin; par la dialyse l'oxyde ou l'alcali ne sont plus éliminés et les corps finissent par se coaguler. Ils se distinguent en cela des sesquioxydes qui se polymérisent infiniment plus, comme on le voit par l'exemple des composés du sesquioxyde de fer.

Les carbures des métaux tétravalents sont *saturés* MC, ils appartiennent à la classe des composés les plus stables de la Chimie, car, non seulement ils ne décomposent l'eau à aucune température, mais sont à peine attaquables par les acides les plus forts.

V.

Cette analyse rapide des fonctions des divers oxydes nous permet d'aborder la question de la valence des terres rares avec des considérations d'ordre purement chimique. Il nous suffira d'examiner les oxydes inférieurs, puisque la formule de tous les autres s'en déduit sans aucune difficulté. Au point de vue auquel nous nous plaçons le problème se pose très nettement : les terres de la cérite et de la gadolinite, la thorine mise à part, sont-elles, quant à leurs propriétés *chimiques*, des monoxydes ou des sesquioxydes?

La première chose qui frappe lorsqu'on examine la série déjà longue des combinaisons de ces oxydes, c'est que toutes sont saturées *en liqueur acide* et qu'aucune d'elles n'a le caractère *complexe*. Qu'il s'agisse d'acides mono- ou bivalents, en solution froide ou chaude, on n'a que des sels normaux qui ne peuvent être polymérisés. La polymérisation se fait cependant avec la plus grande

facilité lorsqu'on opère en milieu alcalin, en traitant à chaud les chlorures ou les nitrates par une quantité insuffisante d'ammoniaque. On obtient ainsi des combinaisons colloïdales solubles, ayant toutes les propriétés des corps de M. Béchamp. Un excès d'acide les ramène rapidement aux sels neutres, un alcali fixe les précipite sans qu'on puisse enlever cet alcali par des lavages, si prolongés soient-ils. Ce sont là, on le voit, les fonctions caractéristiques des monoxydes, qui sont l'inverse des propriétés des sesquioxydes, en particulier des sesquioxydes métalloïdiques, comme Bi^2O^3, auxquels on veut les comparer, et dont les acides, même concentrés, n'empêchent pas la condensation.

Les sulfates acides des terres rares présentent surtout un exemple instructif. L'un de nous a décrit celui du cérium et M. Brauner a trouvé ceux de lanthane et de didyme. Ces composés, dans l'hypothèse de la trivalence, sont $M^2O^4 3SO^3 3SO^4H^2$; or de semblables composés sont connus pour les sesquioxydes, et l'acide trichromosulfurique $Cr^2O^4(OH)^4(SO^3)^6H^6$ en est un très intéressant exemple. Mais la ressemblance ici n'est que purement superficielle, et n'existe que si l'on fait abstraction de la notion de fonctions.

L'acide de M. Recoura, qui renferme $5H^2O$ *de constitution, est un acide hexavalent complexe dans lequel la totalité de l'acide sulfurique est dissimulée, tandis que les sels acides des terres rares sont instantanément décomposés par l'eau, qu'ils ne sont par conséquent que des combinaisons moléculaires comparables aux sels acides des métaux magnésiens jadis décrits par Schultz* ([1]).

Il est donc certain que, par leurs propriétés chimiques les plus générales, les terres rares se rapprochent des mo-

---

([1]) *Loc. cit.*

noxydes et s'éloignent grandement des sesquioxydes. Elles s'en rapprochent encore par d'autres caractères intéressants. Ce sont des bases dont l'énergie est hors de toute proportion avec celle que manifestent tous les sesquioxydes. En se combinant aux acides elles dégagent une très grande quantité de chaleur, et chassent même à froid l'ammoniaque de ses combinaisons; quelques-unes d'entre elles (oxyde de lanthane) se dissolvent un peu dans l'eau, en lui communiquant une forte réaction alcaline. Enfin, leurs carbures décomposent l'eau en dégageant de l'acétylène.

Il est vrai que M. Moissan a trouvé parmi les gaz dégagés un peu de méthane et d'éthylène, mais il a trouvé aussi de l'hydrogène, ce qui démontre que les carbures préparés à très haute température, au four électrique, renferment du métal réduit, les métaux des terres rares comme on sait décomposant l'eau, et l'hydrogène saturant plus ou moins rapidement l'acétylène.

Nous avons mis à part la thorine qui diffère notablement, en apparence du moins, des autres terres qui l'accompagnent, et à laquelle on a donné la formule d'un bioxyde. Il n'est pas difficile de montrer pourtant que ses propriétés chimiques ne ressemblent nullement aux propriétés des bioxydes résumées plus haut.

La thorine, lorsqu'elle n'est pas polymérisée à l'état de ce qu'on a appelé *la métathorine*, n'a aucune tendance à se combiner aux bases, même aux bases alcalines, et à donner les composés hydratés MO^2R^2O, qu'on rencontre dans la série des composés de tous les bioxydes sans exception. Non moins certaine est l'absence des composés normaux, tels que $Th(OH)^2SO^4H^2$, ou anormaux, $ThCl^2 2ClR$, qui sont, comme nous l'avons vu, si caractéristiques des métaux tétravalents. Les chlorures doubles, comme $2ThCl^4KCl$, sont des sels doubles dans lesquels le chlore peut être entièrement précipité, et les sulfates

saturés $ThO^2 2SO^3$ sont, même en solution aqueuse et à chaud, d'une extrême stabilité. Sous ce rapport la thorine se comporte donc exactement comme toutes les autres terres rares et, par conséquent, comme les terres alcalines ou magnésiennes.

Il est cependant une propriété par laquelle elle s'en distingue nettement : elle se polymérise très facilement, faisant avec les acides des combinaisons qui résistent même à chaud à l'action d'un excès de ces mêmes acides. Cette propriété ne se rencontre dans aucun des monoxydes connus, on la trouve au contraire, quoique à un moindre degré, dans les bioxydes (chlorures métastanniques) et les sesquioxydes (chlorures rouges de Péan de Saint-Gilles). Mais, sous cette forme, la propriété n'est nullement caractéristique, elle ne le devient que par un point très particulier : les monoxydes sont les seuls qui ne peuvent en aucun cas se polymériser en milieu acide. Or, c'est précisément le cas de la thorine, car on n'obtient un métaoxyde qu'en chauffant un hydroxyde ou un de ses sels à acide volatil, après les avoir préalablement desséchés. Au point de vue des conditions de sa condensation, comme au point de vue des fonctions de son oxyde monomère, la thorine est donc incontestablement un monoxyde.

C'est encore à cette conclusion qu'on arrive lorsqu'on étudie le carbure de thorium, préparé par MM. Moissan et Étard [1]. Ce corps décompose l'eau à la température ordinaire, et donne de l'acétylène (environ 50 pour 100) du méthane, un peu d'éthylène et 16 pour 100 d'hydrogène. C'est donc exactement le même phénomène que celui qu'on observe avec les carbures des autres terres rares. Ici encore, il n'y a rien qui ressemble, même de loin, aux métaux tétravalents.

Il n'est pas sans intérêt enfin de rappeler les faits que

---

[1] *Ann. de Chim. et de Ph.*, 7e sér., t. XII, 1897, p. 427.

nous offre le grand laboratoire de la nature. Quoique ces sortes de références soient souvent sujettes à caution, en partie à cause du défaut des méthodes analytiques appliquées à la séparation des terres rares, mais surtout à cause de la difficulté de s'assurer de l'homogénéité des minéraux, elles ont pourtant leur importance lorsqu'elles sont nombreuses et variées. Or, en parcourant la liste déjà fort longue des minéraux cérifères, on constate qu'ils renferment tous de la thorine en quantité parfois notable. Sans doute la cristallisation simultanée, nous l'avons vu plus haut, ne peut être invoquée comme argument en faveur de telle ou telle formule; mais, lorsqu'elle se produit pour les composés les plus divers : silicate (cérite), phosphate (monazite), carbonate (parisite), uranate (pechblende), il paraît assez vraisemblable qu'il y a là plus que des coïncidences d'analogies réticulaires.

Pour expliquer cette constante association, les partisans de la tétraatomicité du thorium ont admis que dans tous ces minéraux la thorine était à l'état de silicate. On a constaté en effet, dans beaucoup de monazites, par exemple, la présence de la silice en quantité suffisante pour saturer la thorine qu'elles contenaient. Mais, outre qu'il est assez singulier d'invoquer ici l'existence d'un sel saturé entre deux bioxydes, cette opinion n'est plus soutenable depuis qu'on a trouvé une monazite (des monts Ilmen) renfermant jusqu'à 18 pour 100 de thorine et 2 pour 100 de silice. On voit, d'autre part, qu'un grand nombre de substances minérales cérifères, très bien cristallisées, contiennent des quantités plus ou moins considérables de chaux ou de strontiane, telle l'*ancylite* qui est un carbonate cérosostrontique, la *parisite* qui est un fluocarbonate des terres rares, et de calcium $3\,CeO\,CO^2$, $F\,Ce$, $F\,Ca$, ..., dans lequel le rapport $F\,Ce : F\,Ca$ est éminemment variable. Inversement, on connaît des minéraux calciques, comme l'*yttrotitanite* de Narestö, un silico-

titanate de chaux tout à fait analogue au sphène

$$SiO^2TiO^2CaO,$$

et qui contient 65 pour 100 de terres rares.

L'ensemble de ces faits, d'ordre exclusivement chimique et n'empruntant rien aux hypothèses plus ou moins plausibles au moyen desquelles on essaie de relier la Physique à la Chimie, ne résout peut-être pas la question d'une façon définitive. On reconnaîtra cependant qu'il fait pencher la balance très nettement en faveur de la bivalence de toutes les terres rares, y compris la thorine, et nous autorise à nous servir des anciennes formules.

VI.

Il nous reste maintenant à indiquer sommairement la façon dont il convient de classer les terres déjà fort nombreuses de la cérite et de la gadolinite. Cette classification ne peut être que provisoire, car, si l'on a découvert pendant le dernier quart de siècle beaucoup de terres nouvelles, on n'a guère étudié leurs caractères chimiques, les seuls qui puissent permettre une distribution rationnelle des éléments en familles naturelles.

Pourtant un certain nombre de points peuvent être considérés comme acquis. La première division qui a été établie par les recherches de Berzélius et de Mosander et qui n'a jamais été contestée depuis, est la division en deux grandes familles, celle des terres cériques et celle des terres yttriques. A ces deux familles il faut en ajouter une troisième, celle dont la thorine est le seul représentant, car à côté d'incontestables analogies on y trouve de notables dissemblances. Mais ce n'est là qu'une première ébauche et nous pouvons actuellement aller plus loin, en subdivisant ces familles en groupes nettement distincts. L'un de nous a montré qu'en transformant toutes ces terres en silicotungstates neutres ou acides on arrivait à recon-

naître entre elles des différences extrêmement caractéristiques.

C'est ainsi que, dans la famille cérique, on trouve deux groupes qu'on ne saurait confondre : celui du cérium à côté duquel se rangent le lanthane et le praséodidyme, et celui qui comprend le néodidyme, le samarium et le gadolinium, ce dernier considéré jusqu'ici comme appartenant à la famille yttrique. On trouve de même dans la famille de l'yttrium deux types différents, l'yttrium, le terbium et l'ytterbium d'une part; l'erbium de l'autre, les autres métaux, europium, holmium, thulium, scandium restant provisoirement indéterminés. Sous peine d'allonger outre mesure cette introduction déjà trop longue, nous ne pouvons donner ici les arguments sur lesquels ces subdivisions sont fondées et qu'on trouvera dans le Mémoire original [1].

Au point de vue auquel ou se place habituellement une objection à cette classification se présente tout naturellement à l'esprit. Elle range en effet, dans des groupes distincts, des terres qui se séparent entre elles le plus difficilement, comme les oxydes de praséodidyme et le néodidyme, l'erbine et l'ytterbine. Mais nous ferons remarquer que ce point de vue, qui s'appuie sur la plus ou moins grande difficulté de séparation, n'a aucun caractère scientifique. En matière de terres rares *séparation* veut dire procédé purement empirique de fractionnement sous forme d'un composé choisi au hasard parmi ceux qui paraissent donner les plus grandes différences de solubilité pour quelques-unes d'entre elles du moins. Si l'on voulait obtenir à l'état de pureté le magnésium et le fer en fractionnant la solution de leurs sulfates, nitrates ou chlorures, quelles difficultés n'éprouverait-on pas? et pourtant il est certain que ces deux métaux appartenant

(1) *Bull. Soc. Min.*, 1905.

à la même famille n'appartiennent pas au même groupe. Ne sait-on pas que la séparation de la soude et de la lithine est une des opérations analytiques les moins certaines et pourtant ces deux bases sont, chimiquement parlant, aussi différentes que possible? Et ces couples Al^2O^3, Fe^2O^3 et NiO, CoO si résistants lorsqu'il s'agit de fractionnement de leurs sels, et si facilement disjoints quand on s'adresse aux fonctions particulières de chacun des oxydes? Les difficultés de séparation par différence de solubilité, comme toutes les différences de propriétés physiques, d'ailleurs, n'ont rien à faire aux analogies qui doivent servir de bases à toute classification naturelle; seules les propriétés exclusivement chimiques doivent être prises en considération. Ce sont ces analogies, en tant qu'elles nous sont connues aujourd'hui, qui nous engagent à proposer pour les terres rares la classification suivante :

1. Famille du thorium.

2. Famille du cérium.

a. Groupe du cérium.	*b. Groupe du néodidyme.*
Cérium,	Néodidyme,
Lanthane,	Samarium,
Praséodidyme.	Gadolinium.

3. Famille de l'yttrium.

a. Groupe de l'yttrium.	*b. Groupe de l'erbium.*
Yttrium,	Erbium.
Terbium,	
Ytterbium.	

Thorium.

L'étude de la thorine n'est intervenue qu'incidemment dans nos recherches. Nous nous proposions avant tout d'obtenir de l'oxyde de cérium pur, et comme nous avions constaté dès le début, même avec les procédés insuffisants qui existaient alors, qu'il était toujours accompagné de quantités plus ou moins notables de thorine, quelle que

soit la méthode de séparation employée, il nous fallut trouver une réaction précise, permettant de séparer à coup sûr et complètement dans un mélange les deux terres à la fois.

Parmi les procédés connus à cette époque un seul pouvait être considéré comme à peu près satisfaisant; c'est celui indiqué par M. Dennis ([1]), qui précipitait la thorine par l'azothydrure de potassium. Mais ce procédé était unilatéral, il permettait bien d'avoir de l'oxyde de cérium pur, il ne donnait que de la thorine impure. Quelle était la quantité de cérium entraîné? On ne pouvait le savoir, puisque aucun procédé ne poussait plus loin la séparation. Il est facile pourtant de se rendre approximativement compte du degré d'exactitude auquel on arrivait : une liqueur éclairante telle qu'on l'emploie pour les manchons Auer, c'est-à-dire renfermant 98,5 à 99 pour 100 de thorine et 1 à 1,5 pour 100 d'oxyde de cérium, est entièrement précipitée par le réactif de M. Dennis. On pourrait croire qu'une seconde précipitation enlèverait cette impureté; il n'en est rien, et c'est là le défaut capital du procédé. Il entraîne toujours la même quantité de cérium; il n'est donc pas applicable analytiquement, encore moins comme moyen d'extraction sur des poids quelque peu considérables de matière, l'azothydrure de potassium étant, comme on sait, une substance très difficile à manier.

Une ancienne observation de M. Clève ([2]) nous a mis sur la voie et nous a permis de résoudre très simplement le problème. Ce savant a remarqué que le sulfate de thorium additionné d'eau oxygénée donnait immédiatement un précipité insoluble dans l'eau et dans lequel le rapport $ThO:O:SO^3$ était de 4:3:1. Malheureusement toute la thorine n'est pas précipitée, car l'acide sulfurique mis en

([1]) *Z. f. anorg. Ch.*, t. XIII, 1897, p. 412.
([2]) *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XLIII, 1885, p. 57.

liberté réagit sur le peroxyde pour le détruire en partie, même à la température ordinaire. Il n'y avait qu'à essayer des acides moins énergiques, et l'acide nitrique se trouva remplir les conditions exigées : dans un mélange de nitrates la thorine est éliminée en totalité. Telle est la réaction générale, mais en pratique elle se heurte à des difficultés multiples qu'il importait d'examiner de plus près. Si l'oxyde de cérium domine, la thorine est entièrement précipitée à un ou deux millièmes près, mais au lieu d'être blanche elle est colorée et a entraîné des quantités d'oxyde de cérium et des autres terres qui peuvent atteindre 5 à 7 pour 100; si le thorium est l'élément dominant il en reste dans la liqueur une certaine quantité très petite en vérité. Ce partage inégal des deux terres, entre le précipité et la solution, montre qu'il s'établit un équilibre qui, comme tous les équilibres de ce genre, dépend de la concentration, de l'acidité et de la température et qu'il n'y a qu'à déterminer les conditions où cet équilibre peut être rompu. Pour donner une idée des limites dans lesquelles se fait le partage, reprenons l'exemple de la liqueur éclairante que le réactif de M. Dennis précipite intégralement et traitons-la par l'eau oxygénée. Nous obtiendrons un précipité blanc et la liqueur filtrée donnera avec l'ammoniaque des flocons jaunes de peroxyde de cérium. Si la liqueur était de composition connue et si l'on pèse après calcination le précipité blanc et le précipité jaune, on constate que le premier donne un poids de 2 à 3 millièmes trop faible et le second de 2 à 3 millièmes trop fort. Il résulte de là que le traitement des nitrates par l'eau oxygénée permet de reconnaître la présence de très faibles quantités de cérium lorsque le procédé de M. Dennis est en défaut, et de doser dans ces conditions la thorine à 2 ou 3 pour 100 près. Mais il est facile de pousser l'exactitude beaucoup plus loin.

Deux cas peuvent se présenter : ou bien le cérium, et nous entendons par cérium l'ensemble des terres cérique et yttrique, est en excès ; ou bien c'est le thorium qui domine.

Dans le premier cas, l'addition de l'eau oxygénée précipite la totalité de la thorine avec une faible quantité des autres terres et nous ramène, par conséquent, au second cas, le seul qu'il nous importe d'examiner, puisque l'enrichissement en thorine peut se faire avec succès par les procédés les plus divers. L'observation la plus superficielle montre que, lorsque la thorine renferme peu d'impuretés, sa précipitation est d'autant plus complète que l'acidité de la liqueur est moindre, la température est plus élevée et que l'excès d'eau oxygénée est plus grand. De ces conditions très précises on déduit un procédé de séparation très simple qu'il faut modifier dans les détails suivant qu'il s'agit d'une préparation en grand ou d'une opération analytique, mais dont le principe fondamental est identique.

Extraction industrielle. — Nous rappelons ici en quelques mots la méthode que nous avons décrite ([1]) après l'avoir expérimentée sur plusieurs tonnes de monazite et qui est aujourd'hui couramment employée. Après l'attaque du minerai à l'acide sulfurique, dissolution des sulfates et précipitation par une quantité d'acide oxalique moitié moindre de celle nécessaire pour la précipitation de la totalité des terres précipitables à l'état d'oxalates, on lave le précipité par décantation. Les oxalates sont décomposés à chaud par une solution de carbonate de soude à 10 pour 100 à laquelle on ajoute, lorsque la transformation en carbonate est complète, assez de lessive de soude pour précipiter toute la thorine qu'elle tient en dissolution. On enlève par lavage l'acide oxalique

([1]) *Comptes rendus,* t. CXXVI, 1898.

et l'on dissout le tout dans la moindre quantité possible d'acide chlorhydrique. Cette solution est traitée par du peroxyde de baryum délayé dans un peu d'eau et ajouté par petites portions jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne plus de précipité avec un grand excès d'eau oxygénée. Le précipité contient toute la thorine entraînant 20 à 30 pour 100 des autres terres. On recueille le précipité sur une toile, on le lave grossièrement, on dissout à froid dans ClH et l'on ajoute assez d'acide sulfurique pour enlever l'excès de baryte. Après décantation, on ajoute assez d'eau pour faire une liqueur ne renfermant pas plus de 15 pour 100 d'acide et l'on précipite par l'acide oxalique. On lave par décantation jusqu'à disparition du fer et l'on traite par une solution aussi concentrée que possible de carbonate d'ammoniaque additionné d'assez d'ammoniaque caustique pour la rameuer à l'état de sel neutre. On enlève ainsi toute la thorine et elle ne contient plus que 7 pour 100 au maximum des autres terres et spécialement des terres yttriques, dont les oxalates sont infiniment plus solubles dans le carbonate d'ammoniaque que ceux des terres cériques. La solution est décomposée à froid par la soude, le précipité lavé par décantation jusqu'à disparition d'acide oxalique, et dissous également à froid dans la moindre quantité d'acide nitrique. On additionne d'assez d'eau pour avoir une liqueur qui ne renferme que 2 pour 100 environ de thorine et l'on ajoute de l'eau oxygénée (7^l à 8^l à 10 volumes par kilogramme de thorine). Le précipité extrêmement volumineux est égoutté et lavé sur toile jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus de précipité par l'ammoniaque. La thorine que l'on obtient ainsi n'est pas rigoureusement pure, elle contient encore $\frac{1}{1000}$ environ des autres terres, et un manchon fait avec son nitrate donne une lumière jaunâtre au lieu de cette pâle lumière violacée si caractéristique de la thorine pure.

Pour la débarrasser de cette dernière trace d'impureté, il faut la précipiter une seconde fois par l'eau oxygénée après l'avoir dissoute à chaud dans l'acide nitrique et étendu d'eau la solution. Elle est alors absolument exempte des terres qui l'accompagnent, mais elle a entraîné les impuretés contenues dans les réactifs employés, car toutes les opérations précédentes peuvent se faire avec de l'eau courante et les produits les plus ordinaires du commerce. On y constate notamment la présence de la chaux et des acides sulfurique et phosphorique. Pour l'en débarrasser, on la dissout dans de l'acide chlorhydrique, on précipite par l'acide oxalique, on décompose à froid l'oxalate par de la soude, on redissout l'hydroxyde qui contient de l'alcali dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite par l'ammoniaque. Toutes ces opérations doivent être faites, bien entendu, avec des produits purs et de l'eau distillée. Cette thorine est rigoureusement pure et sous une forme facilement soluble dans tous les acides.

Il convient d'ajouter que la liqueur filtrée et les eaux de lavage des deux précipitations par l'eau oxygénée doivent être précipitées par l'ammoniaque et le précipité, qui contient une petite quantité de thorine entraînée par l'oxyde de cérium, retraité comme ci-dessus.

Le grand avantage de ce procédé c'est qu'il est le seul qui permette d'extraire sûrement la totalité de la thorine existant dans un minerai. Nous avons eu bien des fois l'occasion d'analyser des résidus de fabrication obtenus par les anciens procédés; ils renfermaient tous, sans exception, des quantités plus ou moins notables de thorium échappées au traitement et que l'eau oxygénée décelait immédiatement.

Séparation quantitative. — Ici deux cas peuvent se présenter : le mélange renferme un grand excès de thorine ou un grand excès des terres cériques et yttriques. Dans les deux cas, il faut l'amener à l'état de nitrate, éva-

porer au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse pour chasser l'excès d'acide nitrique et dissoudre dans cinquante fois son poids d'eau.

A. Lorsque le mélange ne renferme que quelques centièmes de terres cériques, il faut prendre une quantité de matière ne dépassant pas $0^g,5$ à cause du volume du peroxyde de thorium. On précipite par un excès d'eau oxygénée bien pure, comme on en trouve aujourd'hui facilement dans le commerce. Le peroxyde précipité est parfaitement blanc, il ne renferme plus qu'une très faible quantité des autres terres. La liqueur filtrée précipitée par l'ammoniaque donne les peroxydes cérique et yttrique avec une petite quantité de thorine. Une seconde précipitation à l'eau oxygénée des deux fractions les amène à l'état de pureté absolue, mais elle n'est pratiquement pas nécessaire dans la grande majorité des cas. Voici deux exemples d'analyses faites sur des mélanges synthétiques de corps rigoureusement purs. Dans l'analyse I on a précipité une fois par l'eau oxygénée, dans l'analyse II les deux fractions ont été reprécipitées une seconde fois.

I.

	Pris.		Trouvé.	
ThO.....	0,3677	94,67	0,3659	94,20
Ce^3O^4....	0,0207	5,33	0,0231	5,90
		100,00		100,10

II.

	Pris.		Trouvé.	
ThO.....	0,3645	91,14	0,3640	90,54
Ce^3O^4....	0,0354	8,86	0,0370	9,20
		100,00		99,74

On voit que pour la thorine le résultat diffère de la théorie de 0,93 pour 100 dans le premier cas et de 0,4 pour 100 dans le second. Il n'y aurait donc aucun inconvénient à prendre le premier chiffre très suffisamment approché de la vérité.

B. Lorsque le mélange renferme de grandes quantités de terres cériques la double précipitation devient nécessaire, car le peroxyde de thorium obtenu la première fois est plus ou moins coloré, et les oxydes cériques restés en solution renferment aussi une certaine quantité de thorine. Pour opérer ce second traitement il faut enlever le mieux possible le précipité du filtre au moyen d'une baguette de verre, le dissoudre à chaud dans de l'acide nitrique additionné d'un peu d'eau et faire passer la solution chaude sur le filtre pour enlever ce qui y adhère encore. Il importe de recouvrir le filtre d'un entonnoir, car le dégagement d'oxygène projette le liquide sous forme d'imperceptibles gouttelettes. La liqueur est saturée partiellement par l'ammoniaque de façon à lui laisser une légère réaction acide, ou évaporée au bain-marie et additionnée d'eau, puis d'eau oxygénée. On répète la même opération sur la fraction renfermant les terres cériques après les avoir précipitées par l'ammoniaque.

Malheureusement, le peroxyde de thorium ne peut être dosé directement. La calcination le décompose avec violence, projetant une poudre d'une extrême ténuité et occasionnant ainsi une perte qui peut atteindre 5 à 6 pour 100. Il faut donc le réduire, ce qui se fait d'ailleurs instantanément au contact de $ClH + INH^4$; pour cela on enlève le précipité du filtre avec une baguette, on chauffe légèrement la solution et on la fait passer sur le filtre qu'on lave avec un peu d'eau. La liqueur est précipitée par l'ammoniaque, et l'hydroxyde jeté sur le même filtre n'a besoin d'aucun lavage puisqu'il n'y a aucune matière fixe. Toutes ces opérations n'exigent que très peu de temps et donnent un résultat très satisfaisant. En voici un exemple :

	Pris.		Trouvé.	
ThO.....	0,0622	6,20	0,0620	6,18
Ce^3O^4....	0,9400	93,80	0,9399	93,83
		100,00		100,01

Cette méthode est basée sur l'existence d'un peroxyde ou, plus exactement, d'une combinaison $Th^4O^7N^2O^5$ insoluble, parfaitement stable en présence d'une faible quantité d'acide nitrique libre. Parmi les terres rares, la thorine est la seule qui possède cette propriété. L'oxyde céreux peut, il est vrai, être précipité lui aussi, en milieu acide, mais il ne peut l'être qu'en présence d'acides faibles, l'acide acétique par exemple. La séparation pourrait donc se faire complètement et du premier coup, d'autant mieux que le peroxyde de cérium, formé en milieu acide, a une tout autre composition. Mais il se produit ici ce qui n'est pas rare en Chimie minérale et ce qui est particulièrement fréquent dans l'histoire des terres rares : une combinaison de deux ou de plusieurs oxydes donnant des oxydes mixtes fort stables dans certaines conditions. Parmi ces conditions, les quantités relatives des terres jouent le principal rôle, de sorte que le problème se réduit à changer ces quantités; c'est pour cela qu'une seconde précipitation amène une séparation complète.

La formule si étrange du peroxyde de thorium et sa propriété de ne se combiner qu'à une molécule d'acide bivalent (N^2O^5, Cl^2, SO^3) montrent qu'il possède une constitution complexe sur laquelle nous ne pouvons faire provisoirement que des hypothèses. Celle qui se présente tout naturellement à l'esprit et que nous retrouverons pour le peroxyde cérique, s'appuie sur une observation en apparence très paradoxale. Lorsqu'on évapore à chaud une solution d'oxalate de thorium dans de l'acide chlorhydrique concentré, il se dépose un corps très bien cristallisé qui, séparé de l'eau mère et recristallisé dans l'acide chlorhydrique, a pour composition

$$3(ThC^2O^4)ThCl^2, 10H^2O.$$

Il est très stable et peut être recristallisé autant de fois

que l'on veut, sans changer de composition, mais l'eau le décompose instantanément en oxalate insoluble et chlorure qui reste en solution. A 110°, il perd $2H^2O$ ou 3,67 pour 100 (trouvé : 3,50). Ce déplacement d'un quart seulement de l'acide combiné par un acide plus faible et que nous verrons plus loin se produire pour l'oxyde de cérium, entre l'acide sulfurique et l'acide nitrique, n'indique-t-il pas d'une façon très nette que la thorine intervient dans ses réactions non par une molécule simple mais par une molécule quadruple $Th^4(OH)^8$ dans laquelle tous les hydroxyles sont basiques, mais de basicités différentes. La molécule serait donc $Th^4(OH)^6(OH)^2$ et l'on conçoit qu'elle puisse donner des composés normaux tels que

$$Th^4(OH)^6(C^2H^2O^4)^3(OH)^2 2ClH = 3(ThOC^2O^3)ThCl^2, 8H^2O$$

ou

$$Th^4(OH)^6(H^2O^2)^3(OH)^2 = Th^4O^7, 7H^2O.$$

On voit que, dans ce dernier composé, il ne reste plus que deux hydroxyles basiques; ils ne peuvent donc fixer que deux radicaux acides monovalents et donner des corps tels que

$$Th^4(OH)^6(H^2O^2)^3(OH)^2(NO^3H)^2 = Th^4O^7N^2O^5, 8H^2O.$$

Ce n'est là sans doute qu'une hypothèse qui nous paraît très vraisemblable, mais que nous présentons surtout pour appeler l'attention des chercheurs sur ce point particulier et très intéressant de la Chimie des terres rares.

M. Pissarjewski (¹), qui s'est beaucoup occupé des peroxydes, propose une tout autre interprétation. Il admet que l'eau oxygénée est un acide monovalent qui chasse l'acide nitrique du thorium suivant l'équation

$$Th(NO^3)^2 + 2H^2O^2 = ThO^2(OH)^2 + 2NO^3H.$$

(¹) *Z. f. anorg. Ch.*, t. XXV, 1900, p. 388, et t. XXXI, 1902, p. 359.

Ce peroxyde s'hydrolyserait ainsi :

$$ThO^2(OH)^2 + H^2O = ThO(OH)^2 + H^2O^2.$$

Mais ce n'est là qu'une étape dans la décomposition hydrolytique ; en poussant plus loin les lavages du précipité, on pourrait *très probablement* arriver à l'oxyde

$$Th^2O(OH)^4,$$

de telle sorte que le peroxyde de Clève sur lequel nous avons fondé notre procédé de séparation de thorine ne serait qu'un mélange

$$2(ThO)(OH)^4 + Th^2O(OH)^4 = Th^4O^3(OH)^8 = Th^4O^7, 4H^2O.$$

Il est à peine besoin de montrer toute l'invraisemblance d'une pareille interprétation. Qu'est-ce que ce mélange qui se fait toujours en mêmes proportions quelles que soient l'excès d'eau oxygénée, la dilution, l'acidité et la température ? Comment admettre l'existence de ces deux oxydes mélangés dont l'un est purement hypothétique et dont l'autre, au dire de M. Pissarjewsky lui-même, est un produit de décomposition ? Toute son argumentation est basée d'ailleurs sur une erreur analytique. Il affirme que le peroxyde insoluble précipité par l'eau oxygénée d'une solution de nitrate de thorium *ne contient pas d'acide nitrique* ; cela est en contradiction complète, non seulement avec nos résultats [1], mais encore avec les anciennes observations de M. Clève. Quel que soit le sel neutre que l'on précipite, le quart de l'acide reste toujours attaché au peroxyde et l'on a les composés

$$ThO^7N^2O^5, Th^4O^7Cl^2, Th^4O^7SO^3.$$

Il y a plus. En précipitant un sel quelconque par un mélange d'eau oxygénée et d'ammoniaque, on obtenait tou-

---

[1] Nous avons trouvé pour ThO : O : N^2O^5 = 100 : 9,09 : 20,45. La théorie pour Th^4O^7, N^2O^5 exige : 100 : 9,13 : 20,45.

jours un peroxyde renfermant de l'*acide nitrique* produit par l'action de H^2O^2 sur NH^3. Cette action élective de l'acide nitrique même en présence d'acides plus forts tient à ce que le nitrate de peroxyde est le seul de tous ces composés qui soit rigoureusement insoluble.

M. Pissarjewsky ne paraît pas d'ailleurs avoir connu ni nos recherches publiées en 1898 ni le détail des recherches de M. Clève qui datent de 1885.

Métaoxyde.

Nous avons dû étudier d'un peu plus près ce curieux oxyde qu'on rencontre souvent dans les anciens procédés de séparation des terres rares, et qui est d'ailleurs connu depuis fort longtemps. Ses caractères chimiques sont si différents de ceux de la thorine ordinaire qu'il a été considéré à deux reprises comme une terre nouvelle par Bergemann en 1851 qui donna au métal le nom de *donarium*, par Bahr en 1863 qui le prit pour une combinaison oxygénée du *wasium*. Dix ans plus tard M. Clève (1) entrevit le premier la vraie nature de cet oxyde; il le considéra comme un corps condensé analogue à l'acide métastannique, mais les idées qui régnaient alors ne lui permirent de voir qu'un côté de la question.

On sait que l'oxalate de thorium légèrement calciné donne un corps totalement insoluble dans les acides chlorhydrique ou nitrique; mais l'acide décanté, il devient facilement soluble dans l'eau. En précipitant par l'ammoniaque cette solution préalablement filtrée pour la débarrasser de la partie insoluble, on obtient un hydroxyde qui, séché à 100°, est d'après M. Clève $(ThO)^8H^2O$. Si l'on évapore la solution à sec on recueille un vernis transparent qui renferme beaucoup de thorine, un peu d'eau

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXI, 1874, p. 115.

et du chlore en quantité si faible qu'on ne peut en tirer aucune *formule plausible*.

Plus tard encore, un jeune chimiste américain, M. Locke ([1]), crut devoir attribuer la formation du métaoxyde à une réduction de l'oxyde et lui donna la formule Th^6O^3. Mais ses chiffres, qui résultaient de défectueuses méthodes analytiques et que personne n'a pu confirmer, ne sont à citer que pour mémoire et comme exemple des déceptions qu'on éprouve dans ces sortes de recherches, lorsqu'on ne s'entoure pas de toutes les précautions nécessaires.

Enfin plus récemment, M. Stevens ([2]), qui a analysé les produits bruts de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxalate calciné, leur a donné la formule générale $m\mathrm{ThO}\,n\mathrm{ThCl^2}$, revenant ainsi à l'interprétation que 50 ans auparavant M. Béchamp avait proposée pour les *oxychlorures* de fer.

Aucun des auteurs que nous venons de citer n'avait remarqué les propriétés si caractéristiques des composés du métaoxyde, aucun n'avait aperçu leurs analogies étroites avec les composés ferriques de M. Béchamp et n'avait constaté leur nature éminemment *complexe*. C'est pourtant dans ces propriétés, dans ces analogies et dans cette nature particulière que réside tout leur intérêt.

Mais il nous faut indiquer d'abord les conditions dans lesquelles s'obtient le métaoxyde. Jusqu'ici on l'avait toujours préparé par la calcination de l'oxalate et il semblait que c'était l'acide oxalique qui en s'oxydant provoquait sa formation. En réalité ce procédé est le plus désavantageux de tous ceux qu'on peut choisir, et les choses se passent d'une façon beaucoup moins mystérieuse. L'oxyde normal de thorium se transforme en métaoxyde chaque fois qu'on

([1]) *Zeitsch. f. anor. Ch.*, t. VII, 1894, p. 345.
([2]) *Zeitsch. f. anor. Ch.*, t. XXVII, 1901, p. 41.

chauffe de la thorine hydratée pure ou mélangée à un sel volatil. La seule condition qui paraisse indispensable, c'est que l'hydroxyde doit être aussi volumineux que possible, par conséquent précipité dans une liqueur qui ne soit pas concentrée. Le plus simple est de précipiter par l'ammoniaque le chlorure ou le nitrate dissous dans 20 ou 30 parties d'eau, de décanter la liqueur surnageante, de sécher d'abord au bain-marie et de chauffer ensuite à feu nu jusqu'au rouge sombre. La température jusqu'à laquelle la calcination peut être poussée est d'autant plus élevée que l'oxyde était en plus gros morceaux, que la déshydratation a été par conséquent plus lente. Mais, quoi qu'on fasse et quel que soit le procédé employé, on n'arrive jamais à un corps homogène, comme il est facile de s'en convaincre en traitant à chaud le résidu de la calcination par un peu d'acide chlorhydrique concentré et en ajoutant un grand excès d'eau.

Dans le cas le plus désavantageux, lorsque la calcination a été poussée un peu trop loin, on obtient un résidu et une solution; le résidu est de la thorine condensée au point de ne plus pouvoir se combiner aux acides; la solution contient deux composés distincts qu'il est facile de séparer. Il suffit d'ajouter petit à petit de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le précipité contient alors toute la métathorine, insoluble dans un acide d'une certaine concentration; dans la solution se trouve la thorine normale dont le chlorure est excessivement soluble dans les acides de toutes les concentrations. La quantité de ce chlorure est d'autant plus grande que la calcination de l'hydroxyde a été faite à température plus basse et que le résidu inattaqué par l'acide chlorhydrique concentré, et insoluble dans l'eau, est plus faible. On décante la liqueur surnageante, on ajoute assez d'eau pour tout dissoudre, on précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique, répétant l'opération jusqu'à ce que

l'eau de lavage ne précipite plus par l'ammoniaque. Le corps est alors recueilli sur le filtre et séché sur une plaque poreuse. Il est corné, translucide, d'un blanc légèrement grisâtre lorsque la thorine est bien pure, plus ou moins jaune et même brun si elle contient des terres cériques qui donnent, elles aussi, comme nous le verrons plus loin, des métaoxydes de propriétés très voisines. Au point de vue chimique il se distingue par des caractères très particuliers. Très soluble dans l'eau, sa solution n'est légèrement opalescente que lorsqu'elle est très concentrée; cette solution a une réaction fortement acide malgré la faible teneur en chlore; le nitrate d'argent ne la précipite pas; en revanche elle est complètement précipitée par l'acide sulfurique très dilué ou mieux par un sulfate neutre et le corps qui se dépose est tout à fait insoluble dans l'eau. Enfin, lorsqu'on lui ajoute goutte à goutte une solution très étendue de soude, on constate qu'il ne se dépose pas d'hydroxyde jusqu'à ce que la moitié du chlore qu'elle contient ait été saturée. Ce corps est un type de colloïde; il ne passe pas du tout à travers les membranes dialysantes, mais perd lentement du chlore sous forme d'acide chlorhydrique tout en continuant à rester soluble, sans que la totalité du chlore puisse être enlevée ainsi, et la solution peut rester indéfiniment sur le dialyseur sans se coaguler.

On voit que ce sont là exactement les mêmes propriétés que celles observées par M. Béchamp dans les chlorures des oxydes condensés du fer. Le mode de formation de ces deux séries de composés seul diffère, ce qui ne saurait nous étonner, car nous avons vu que les monoxydes ne pouvaient se polymériser en liqueur acide; ils ne le peuvent qu'en milieu alcalin ou plus simplement par l'action directe de la chaleur.

L'étude de ces composés présente de très grandes difficultés. Lorsqu'on analyse le corps corné préparé comme

nous l'avons dit on trouve pour $ThO:Cl:H^2O$ des rapports très variables et il y a d'autant moins de chlore que la calcination de la thorine a été plus forte. Ce sont donc incontestablement des mélanges comme les divers oxychlorures de M. Béchamp, et il s'agit avant tout de séparer les composés définis qu'ils renferment, ce qui revient à chercher le terme qui contient le maximum de chlore tout en présentant les caractères que nous venons d'assigner aux composés du métathorium.

Une observation intéressante va nous permettre de nous orienter. Lorsqu'on prépare plusieurs solutions de chlorures de métathorium avec des thorines calcinées à des températures de moins en moins élevées, on constate qu'il faut ajouter des quantités de plus en plus grandes d'acide chlorhydrique pour obtenir un précipité permanent, et l'analyse de ces précipités montre qu'ils renferment de plus en plus de chlore.

De nombreux essais nous ont montré que le maximum est atteint lorsque le précipité commence à se former par l'addition d'un volume de ClH concentré correspondant au quart du volume de la solution au moins. La précipitation dans ce cas n'est complète qu'en ajoutant encore autant d'acide. Il faut donc commencer par éliminer toutes les parties plus condensées et précipitables par une moindre quantité d'acide. Un corps ainsi préparé donne très régulièrement, comme nous l'avons constaté dans un grand nombre de préparations faites sur des thorines très différemment calcinées, le rapport $ThO:Cl = 4:1$. Nous avions trouvé anciennement (¹) $5:1$, mais cela tient à ce que nous avions séché préalablement notre corps à 110° sans nous douter qu'il continuait à se polymériser à cette température et à perdre du chlore en même temps que de l'eau. Séché sur de la potasse, à poids constant, il renferme

(¹) *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. XXI, 1898, p. 118.

de l'eau et le rapport ThO : Cl : H^2O se trouve être 4 : 1 : 0,5. Si nous considérons la molécule condensée $(ThO)^4$ comme bivalente et si nous admettons, de même que nous l'avons fait pour les composés condensés du fer, que le chlorure de métathorine renferme deux fois plus de chlore que n'en exige sa valence, les deux derniers atomes étant entrés dans la molécule avec élimination d'eau et formation d'un corps complexe du type de l'acide chloroplatinique, sa formule serait $Th^{16}O^7(OH)^{16}Cl^2 2ClH$, ce qui exige

		Trouvé.	
		I.	II.
16(ThO)........	88,58	88,32	88,60
4(ClH).........	6,12	5,99	5,88

Si cette interprétation est exacte l'oxyde dont ce composé dérive doit être $TH^{16}O^7(OH)^{16}(OH)^2 = (ThO)^{16}, 9H^2O$, ce qui correspond à ThO, 0,56H^2O. C'est en effet ce que l'on trouve quand on précipite la solution ou, plus simplement, qu'on traite le corps solide par un excès d'ammoniaque et qu'on sèche l'hydroxyde à poids constant sur de la potasse :

		Trouvé.
16ThO...........	92,87	92,79
$9H^2O$............	7,13	7,21
	100,00	100,00

Ces formules rendent compte des propriétés les plus importantes de ces composés et montrent que le mécanisme de leur formation est exactement le même que celui qu'on observe dans les composés condensés du fer auxquels nous avons réservé le nom de *métacomposés,* et les composés monomères du sesquioxyde de chrome : n étant la valence de l'oxyde, $2n$ molécules d'acide monovalent se combinent avec élimination de n^{mol} d'eau, formant un corps complexe dans lequel n molécules d'acide

peuvent être saturées sans provoquer l'élimination de l'oxyde. On reconnaîtra en tout cas qu'elles sont plus rationnelles que les formules vraiment paradoxales mThO, nThCl^2, pH^{2}O proposées par M. Stevens pour des composés qui ont une réaction acide et ne sont pas précipitables par le nitrate d'argent.

Il est beaucoup plus difficile de fixer la composition du dernier terme de polymérisation qu'on puisse obtenir par calcination de l'hydroxyde de thorium. Nous avions recueilli autrefois la portion entièrement précipitable de la solution par $\frac{1}{10}$ de son volume de ClH et l'analyse nous avait donné le rapport ThO:Cl = 12:1; mais, outre que notre ancien dosage se rapportait à un corps qui avait été chauffé au rouge sombre, nous nous sommes aperçu depuis que ce rapport variait d'une préparation à l'autre, très peu il est vrai, plus cependant que ne le comportent les erreurs analytiques inévitables dans ces sortes de composés. Tout ce qu'on peut dire avec certitude, c'est qu'une thorine calcinée qui contient moins de 0,4 pour 100 d'eau après traitement par un acide ne se dissout plus entièrement dans l'eau; elle laisse un résidu plus ou moins considérable, anhydre et condensé au point de ne plus s'attaquer que par l'acide sulfurique bouillant. Or un oxyde ne renfermant que cette faible quantité d'eau, mis en contact avec l'acide chlorhydrique, non seulement s'y combine, mais prend aussi de l'eau, c'est-à-dire se dépolymérise plus ou moins, de sorte qu'il est impossible de juger, d'après l'analyse du chlorure, du degré de condensation de l'oxyde.

Nous avons dit que la solution du chlorure du métathorium se comportait comme la solution des corps de M. Béchamp; qu'elle perdait de l'acide chlorhydrique à travers les membranes dialysantes sans se coaguler. Lorsqu'on continue la dialyse, jusqu'à ce que le liquide extérieur ne donne plus la réaction du chlore, la solution évaporée,

même à la température ordinaire, dépose un corps en tous points comparable aux métachlorures de thorium, mais complètement insoluble dans l'eau. Il ressemble sous ce rapport aux degrés avancés de condensation des corps de M. Béchamp. L'analyse montre que le rapport ThO:Cl y est de 100:0,35 ou 288(ThO):4Cl, mais nous n'essaierons pas de le traduire en formule, car avec ces énormes quantités de base à poids moléculaire élevé la moindre erreur sur le dosage de chlore peut complètement changer le rapport. Nous remarquerons seulement que l'hydroxyde qu'on extrait de ce chlorure, en le traitant à froid par l'ammoniaque et en le séchant à poids constant sur de la potasse, est ThO, $0,33H^2O$, alors que l'oxyde retiré du premier terme était, comme nous l'avons vu,

$$ThO, 0,56H^2O.$$

Il suit de là qu'en se polymérisant en solution il perd de l'eau en même temps que du chlore, absolument comme il le fait par l'action de la chaleur.

Les faits que nous venons de citer permettent d'établir une analogie complète entre les composés du métaoxyde de thorium et les composés de ce que nous avons appelé les *métaoxydes de fer*, mais ne nous donnent pas le moyen de déterminer le mécanisme par lequel se fait la condensation comme M. Nicolardot a pu le faire pour le composé de M. Béchamp où il existe plusieurs termes pouvant vérifier une formule générale. Cette détermination est d'autant plus difficile que nous ne connaissons pas d'une façon précise la formule de l'hydroxyde de thorium à l'état monomère. Théoriquement elle devrait être $Th(OH)^2$ et M. Clève l'a trouvée telle à 100°, sans donner de renseignements sur la façon dont il a préparé son hydroxyde. Or cette préparation est une opération fort délicate et présente des difficultés qui paraissent avoir échappé à plusieurs chimistes. C'est ainsi que M. Pissar-

jewsky, dans son travail sur la thermochimie de l'oxyde et du peroxyde de thorium, précipite simplement le sulfate par l'ammoniaque, ce qui entraîne plusieurs centièmes d'acide sulfurique qu'aucun lavage ne peut lui enlever. La précipitation du chlorure par l'ammoniaque donne un produit infiniment plus pur, mais le corps extrêmement volumineux ne peut être complètement lavé ni par décantation ni sur le filtre. Il faut après un lavage approximatif le dessécher à froid suffisamment pour pouvoir le pulvériser dans une atmosphère privée d'acide carbonique, qu'il absorbe assez facilement, et laver la poudre à froid. Toutes ces opérations doivent être faites à une température aussi basse que possible, pour éviter la condensation. Cette poudre, aussi fine que possible, est séchée sur la potasse à poids constant, ce qui exige plusieurs jours s'il s'agit de quelques grammes de matière. La calcination au blanc, nécessaire pour l'amener à poids constant, lui fait perdre 23,36 pour 100 d'eau ; il est donc $ThO, 2,25H^2O$ (th. 23,47 pour 100). Chauffée à 130° jusqu'à poids fixe, elle perd 8,88 pour 100 d'eau et l'oxyde devient $ThO, 1,4H^2O$ (perte 15,88, théorie 16,03), renfermant ainsi plus d'eau que ne l'exige l'hydroxyde normal et pourtant cet oxyde maintenu longtemps à 130° doit être plus ou moins condensé et par conséquent avoir perdu une certaine portion de son eau de constitution. Cette condensation est cependant sans nul doute d'une tout autre nature que celle qui donne le métaoxyde, car la thorine chauffée à 130° et même bien au delà se dissout quoique de plus en plus difficilement, même à froid, dans ClH ou NO^3H, donnant le chlorure ou le nitrate ordinaires.

Nous remarquerons, à ce propos, que c'est le phénomène inverse qui s'observe pour les bioxydes et les sesquioxydes dont les hydrates paraissent avoir dans l'air sec moins d'eau que ne l'exige la théorie. Nous disons *pa-*

raissent, car les données à cet égard sont bien incertaines. Dans la Chimie minérale ancienne, dont les errements se continuent jusqu'à nos jours, l'hydroxyde était M^nO^m + Aq et non pas $M(OH)^m$, *m* étant l'atomicité du radical métallique. Pendant bien longtemps l'eau des hydroxydes était considérée *hors formule* comme l'est actuellement *l'eau de cristallisation;* elle servait à distinguer les corps préparés dans diverses conditions, non à fixer leur constitution. La théorie atomique, qui domine la chimie du carbone, finit par s'introduire, par ses idées générales du moins, dans la Chimie minérale, et l'on vit se produire le phénomène inverse : la recherche à outrance des formules théoriques. Lorsqu'on parcourt les Ouvrages classiques (la dernière édition du *Gmelin* qui donne les chiffres des analyses, par exemple), on constate sans peine que la détermination de l'eau peut être classée en deux périodes distinctes. Dans la première, on s'efforçait de donner une quantité exacte dans des conditions déterminées, sans chercher à varier ces conditions; dans la seconde, on modifiait le milieu ambiant, on se servait de l'air atmosphérique, de l'air sec, du vide sec, de l'étuve aux températures les plus diverses jusqu'à 100° et au-dessus, pour fixer les circonstances dans lesquelles l'hydroxyde *normal* pouvait se produire. Si l'on ajoute à cela qu'on ne s'inquiétait guère de l'alcali ou de l'acide entraînés, suivant que la précipitation était faite par la potasse ou l'ammoniaque, qu'on s'inquiétait moins encore de la possibilité d'une condensation pouvant se produire surtout à température élevée, on comprendra que la très grande majorité des données que nous possédons sur les hydroxydes des métaux les mieux connus ne puissent être acceptées que comme des indications très générales. Elles nous montrent seulement que dans l'air sec les monoxydes seuls conservent quelquefois une quantité d'eau supérieure à celle exigée par leur formule théorique.

C'est là encore une propriété qui vient à l'appui de la bivalence du thorium.

Tout ce que nous avons dit sur le chlorure du métaoxyde de thorium s'applique aussi bien au nitrate; le métaoxyde se combine, en effet, directement à l'acide nitrique comme à l'acide chlorhydrique avec un grand dégagement de chaleur. On peut, du reste, transformer très simplement le chlorure en nitrate : il suffit de précipiter sa solution par l'acide nitrique, tout le chlore reste dans la liqueur. Le sulfate et, d'une manière générale, les combinaisons avec les acides plurivalents, sélénique, chromique, oxalique, sont tout à fait insolubles dans l'eau; l'acide fluorhydrique joue ici, comme dans beaucoup d'autres cas, du reste, le rôle d'un acide bivalent. Mais, pour obtenir le sulfate, il faut se garder de traiter le métaoxyde par l'acide sulfurique qui, même à froid, détruit la condensation et donne rapidement du sulfate de thorium normal; il faut précipiter la solution du chlorure ou du nitrate par de l'acide sulfurique extrêmement dilué ou, mieux encore, par un sulfate neutre, le sulfate d'ammoniaque par exemple. On a ainsi un composé dans lequel l'acide sulfurique remplace les $4Cl$ ou le $2N^2O^5$, mais ce composé est instable en présence de l'eau, et, lorsque après des lavages prolongés la liqueur ne renferme plus d'acide sulfurique, il n'en reste plus qu'une quantité correspondant à $2Cl$ ou N^2O^5. Nous retrouverons cette même dissociation dans les sulfates du métaoxyde céroso-cérique.

C'est ainsi que le corps

$$Th^{16}O^7(OH)^{16}Cl^2 2ClH,$$

dont nous avons donné plus haut l'analyse, traité par un léger excès de $SO^4(NH^4)^2$ rapidement lavé, séché sur plaque poreuse, puis sur de la potasse à poids constant, devient

$$Th^{16}O^7(OH)^{16}SO^4H^2$$

($ThO : SO^3 : H^2O$ calculé : 100 : 7,57 : 7,67; trouvé : 100 : 7,40 : 7,51). Lavé jusqu'à disparition de la réaction sulfurique et séché à poids constant, il est

$$Th^{16}(OH)^{16}SO^6$$

($ThO : SO^3 : H^2O$), calculé : 100 : 3,78 : 6,81; trouvé : 100 : 4,05 : 7,10.

Il ressort de là très clairement, nous semble-t-il, que les composés du métaoxyde de thorium ne sont nullement des mélanges en proportions quelconques d'oxyde et de chlorure, ce qui nous ramènerait d'une façon bien inattendue à la Chimie de la fin du XVIIIe siècle, mais des combinaisons parfaitement définies d'hydroxydes condensés et qu'elles sont soumises aux mêmes lois que toutes les combinaisons chimiques. Ce qui paraît variable, c'est le degré de condensation; mais, par analogie avec ce que nous avons vu pour les oxydes de fer, et avec ce que nous verrons plus loin pour les oxydes céroso-cériques, nous devons admettre qu'il n'existe, ici aussi, que deux termes fixes, tous les autres présentant leur mélange en proportions diverses.

En résumé, on peut dire que la thorine se distingue des monoxydes des autres terres rares, en ce que son polymère, une fois produit par l'action de la chaleur, demeure très stable au contact des acides en formant avec eux des combinaisons complexes. Il importe de remarquer, cependant, que ce n'est pas là une distinction absolue telle qu'on la constate entre deux réactions chimiques se manifestant par des équations incompatibles; il ne s'agit que de degrés de stabilité, fort variables dans les différentes terres. Si l'on traite, en effet, par une petite quantité d'un acide monovalent *très dilué,* un excès de quelques-unes de ces terres, et spécialement l'erbine, surtout après une forte calcination, on obtient une solution colloïdale fort analogue à celle de chlorure ou de

nitrate de métaoxyde de thorium, mais qui, au contact d'un acide plus concentré, se transforme immédiatement en sel neutre normal.

Beaucoup plus caractéristique est la différence des peroxydes tels qu'on les obtient par l'action de l'eau oxygénée *en liqueur acide*. La thorine dans ses sels solubles, et quel que soit l'acide auquel elle est combinée, donne un peroxyde Th^4O^7; l'oxyde de cérium en présence d'un acide faible, l'acide acétique par exemple, donne, comme nous le verrons, un peroxyde Ce^3O^5; enfin, toutes les autres terres cériques ou yttriques ne se peroxydent qu'en milieu alcalin, donnant des oxydes M^2O^3. Il résulte de là que le mélange des terres renfermant la thorine, une fois calcinées, c'est-à-dire amenées à l'état de métaoxyde, ne peut plus être séparé puisqu'elles sont sous une forme où elles se ressemblent le plus par l'ensemble de leurs caractères chimiques; qu'à l'état de composés salins neutres il ne peut donner lieu qu'à des fractionnements sans aucun contrôle chimique, que les peroxydes seuls sont suffisamment individualisés jusqu'ici pour servir de base à des procédés analytiques. Nous avons vu plus haut que, même dans ces conditions, la séparation ne se faisait pas du premier coup. Cela tient à ce que les terres rares se combinent entre elles avec la plus grande facilité, donnant des oxydes mixtes assez stables pour former avec les acides des combinaisons parfaitement définies, dont nous étudierons quelques exemples dans la seconde Partie de ce Mémoire.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LE COBALT ET LE NICKEL;

Par M. H. COPAUX.

AVANT-PROPOS.

Depuis cent cinquante ans que le cobalt a été découvert par Brandt, son étude a fait l'objet de plus de six cents Mémoires.

De cette littérature considérable, la majeure partie est consacrée à la description des sels; le reste se partage entre l'extraction et la purification du métal, ses caractères analytiques, la détermination de son poids atomique et, depuis 1850, l'étude très complexe de ses combinaisons ammoniacales ou cobaltamines.

Autant qu'il est permis de résumer en quelques traits une telle somme de documents, on peut dire que le cobalt, considéré dans ses sels de protoxyde, est essentiellement un métal magnésien, comme le nickel, dont l'étude est inséparable de la sienne.

Mais, par ses composés sesquioxydés, plus rares et moins stables que les précédents, le cobalt est comparable au fer, à l'aluminium, au chrome. Ici, les analogies du cobalt et du nickel s'effacent complètement ou, pour mieux dire, la stabilité de leurs composés sesquioxydés est si différente que les uns subsistent plus ou moins énergiquement dans les conditions ambiantes, alors que les autres n'ont pas d'existence durable.

On s'est maintes fois demandé, en raison de la commune origine naturelle du cobalt et du nickel et de l'extrême voisinage de leurs poids atomiques, s'il n'existait pas entre eux quelque intime parenté, masquée par des dissemblances secondaires, telles, par exemple, que la différence de coloration de leurs composés. En fait, l'expérience a toujours infirmé cette hypothèse et si, grâce à la

précision croissante des travaux scientifiques, les analogies des deux métaux sont de plus en plus manifestes, il n'en est que plus certain qu'ils ne doivent pas être confondus.

A ce genre de préoccupations se rattachent les travaux publiés en 1889 par Krüss et Schmidt et dont le retentissement fut bien disproportionné à la valeur expérimentale (1).

D'après Krüss et Schmidt, le cobalt et le nickel sont bien des métaux distincts, mais contenant l'un et l'autre quelques centièmes d'un élément inaperçu avant eux. Cet élément, dont ils avaient isolé l'oxyde, offrait à peu près les caractères d'un métal alcalino-terreux; sa présence devait remettre en question tous les travaux antérieurs sur les poids atomiques du cobalt et du nickel.

Après les déterminations récentes de Richards, Cushman et Baxter (2), il est inutile de s'attarder aux détails d'une polémique rapidement oubliée. Les valeurs obtenues par ces derniers savants s'appuient sur la composition des bromures anhydres, analysés par réduction dans l'hydrogène ou par précipitation à l'état de bromure d'argent. La concordance parfaite des nombres obtenus par deux méthodes différentes, autant et plus encore que les soins minutieux apportés à la purification des produits, ne laissent aucun doute sur la conclusion : le cobalt et le nickel possèdent des poids atomiques voisins, mais différents : 59 pour l'un, 58,7 pour l'autre.

Ce sont des éléments complètement distincts, au sens de nos idées actuelles, et, si l'on parvient jamais à les rattacher l'un à l'autre, c'est que notre notion des corps simples aura subi un changement radical.

La question des analogies du cobalt et du nickel n'est

(1) Krüss et Schmidt, *Bericht.*, t. XXII, 1889, p. 11 et 2026.

(2) Richards et Baxter, *Chem. N.*, t. LXXXI, 1900, p. 112, 125 et 139; Richards et Cushman, *Chem. N.*, t. LXXIX, 1899, p. 163, 174 et 185.

pourtant pas épuisée. Le cobalt métallique, difficile à purifier, encore plus difficile à fondre, nous est beaucoup moins connu que ses combinaisons. Ses *constantes* physiques, généralement déterminées sur des échantillons impurs, sont particulièrement incertaines.

Aussi ai-je repris la mesure des plus importantes d'entre elles, en opérant sur un métal soigneusement purifié. En outre, bien que le nickel soit mieux connu que le cobalt, en raison de ses applications, j'ai tenu à étudier en même temps les deux métaux, afin de vérifier si leur similitude est aussi étroite au point de vue physique qu'au point de vue chimique.

Enfin, il est un point de l'histoire du cobalt qui mérite un nouvel examen : c'est le chapitre des sels de sesquioxyde. En étudiant à nouveau ces combinaisons, j'ai voulu préciser les relations qui existent entre le cobalt et les métaux à sesquioxydes, et, sous ce rapport, les oxalates complexes m'ont donné une base de comparaison particulièrement intéressante.

En somme, mes recherches ont porté sur deux objets principaux : cobalt et nickel métalliques, sels de sesquioxyde de cobalt.

Mon exposé sera divisé en trois parties :

1° Analyse des composés du cobalt et du nickel :

I. Analyse qualitative.

II. Analyse quantitative.

2° Recherches sur le cobalt et le nickel métalliques :

I. Préparation du cobalt pur.

II. Préparation du nickel pur.

III. Fusion du cobalt et du nickel.

IV. Propriétés physiques du cobalt et du nickel. Leur comparaison.

3° Recherches sur les sels de sesquioxyde de cobalt :

I. Sels normaux. Sulfate, séléniate.

II. Sels complexes. Cobalticarbonates, cobaltiacétates, cobaltioxalates.

Au début de l'année 1905, j'ai publié, dans le *Traité de Chimie minérale* de M. Moissan, une étude bibliographique et critique du cobalt, du nickel et de leurs composés. Aussi, je crois pouvoir m'en tenir, dans ce qui va suivre, aux détails bibliographiques indispensables, afin d'insister avant tout sur les faits qui me sont personnels ou que j'ai vérifiés.

Mais je tiens, avant d'aller plus loin, à présenter ici l'hommage de ma reconnaissance aux Maîtres qui m'ont accordé leur appui au cours de ces recherches :

A M. le professeur Moissan, auprès de qui j'eus l'honneur de faire mes débuts dans la carrière chimique, qui fut l'inspirateur de ce travail et qui voulut bien en suivre le développement avec une grande bienveillance ;

A M. le professeur Hanriot, auquel je suis attaché par plusieurs années de relations incessantes et par l'influence qu'il a exercée sur mes progrès scientifiques ;

A M. Lauth, Directeur de l'École de Physique et de Chimie, pour l'extrême obligeance avec laquelle il a toujours facilité l'exécution de mes travaux.

PREMIÈRE PARTIE.

Analyse des composés du cobalt et du nickel.

La chimie du cobalt est ancienne et très étudiée. Pour y découvrir quelques faits nouveaux, il faut regagner en précision ce que le problème a perdu en étendue ; c'est ainsi que la partie analytique de mes recherches s'est trouvée très développée.

CHAPITRE I.

ANALYSE QUALITATIVE.

Le cobalt et ses composés, tels que les fournit le commerce, ne sont jamais purs.

Dans le métal en cubes on trouve du fer, du nickel,

du silicium, du carbone, parfois du soufre et de l'arsenic. Le chlorure cristallisé, plus pur, contient néanmoins du nickel, avec un peu de fer, des traces de chaux, de cuivre et enfin de l'étain, provenant sans doute de traitements antérieurs dans des vases étamés.

La plupart des impuretés précédentes sont reconnues sans difficulté par la méthode générale d'analyse. Cependant, pour en retrouver des traces et suivre les progrès d'une purification, il faut recourir à des procédés particuliers. Ceux que je vais indiquer sont tous capables de déceler, dans 1^g de cobalt, 1^{mg} de métal étranger et, pour quelques-uns, la précision est supérieure encore.

Zinc et manganèse. — Le zinc et le manganèse sont des impuretés assez rares, mais qui passent facilement inaperçues. Pour les rechercher, on ajoute à la solution des chlorures une liqueur fraîche de cyanure de potassium, jusqu'à redissolution complète du précipité, puis un excès de soude caustique et quelques gouttes de sulfure de sodium. Les cyanures de cobalt et nickel restent dissous et inaltérés; les cyanures de zinc et de manganèse sont convertis en sulfures et précipitent.

Fer. — Les moindres traces de fer précipitent par addition aux chlorures métalliques de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque, puis digestion à chaud. On peut aussi verser, dans la solution faiblement acide, quelques gouttes de sulfocyanure de potassium et comparer la teinte orangée du liquide avec sa coloration primitive, mais le premier procédé est plus net et pas beaucoup moins sensible.

Recherches de traces de nickel dans le cobalt. — Le nickel est l'impureté la plus abondante et la plus tenace qu'on puisse rencontrer dans le cobalt. Or, pour retrouver des traces de nickel dans un grand excès de cobalt, il n'existe aucun procédé qui soit d'une efficacité certaine et j'ai dû reprendre de très près l'examen de cette question.

M. Sœrensen, dans ses *Etudes critiques de préparations minérales* (2 bis), a traité le même sujet comme accessoire de la purification du cobalt et préconisé deux procédés pour rechercher le nickel. L'un, dû à Plattner (2 ter), se base sur la différence de réductibilité des oxydes : lorsqu'on fond, dans un creuset de charbon, un mélange de borax et d'oxydes de nickel et de cobalt, le premier métal réduit est le nickel. On isole le grain métallique, et, pour éliminer le cobalt entraîné, on l'épuise par fusion oxydante avec du borax, jusqu'à ce que la teinte bleue du verre de cobalt ait cédé la place à la perle améthyste du nickel. Mais pour réussir cette réaction, d'ailleurs sensible, il faut en avoir acquis une telle habitude qu'il est toujours permis, dans les cas négatifs, de conserver des doutes sur l'absence du nickel.

Le second procédé, employé depuis Liebig [3], est fondé sur l'emploi des cyanures alcalins; il est très sensible, mais je vais indiquer pourquoi je ne l'ai pas considéré comme définitif.

Recherche du nickel par les cyanures alcalins. — Le cyanure de potassium a la propriété de précipiter les sels de cobalt et de nickel, puis de redissoudre le précipité à l'état de cyanure double, facilement oxydable par l'oxygène, le chlore, le brome ou les hypochlorites, en liqueur alcaline. Il se forme un cobalticyanure et, probablement, un nickelicyanure alcalins, de stabilités très différentes. En faisant bouillir la liqueur, le sel de nickel se détruit avec précipitation d'hydrate de peroxyde, le sel de cobalt reste en solution.

La meilleure manière d'exécuter cette réaction assez capricieuse a été donnée par M. Sœrensen (2 bis) : on ajoute à la solution des chlorures la quantité de cyanure

(2 bis) SŒRENSEN, *Zeit. anorg. Chem.*, t. V, 1894, p. 354.
(2 ter) PLATTNER, *Journ. prakt. Chem.*, t. XVI, 1839, p. 468.
(3) LIEBIG, *Ann. Liebig*, t. LXXXVII, 1853, p. 128.

de potassium strictement nécessaire pour redissoudre le précipité; après ébullition, on verse le liquide dans un très grand excès d'hypochlorite de soude, enfin, l'on fait digérer le tout au bain-marie. Dans le précipité brun qui se dépose, est contenue, avec la totalité du nickel, une certaine proportion de cobalt, et, même en l'absence complète de nickel, on constate une légère précipitation de peroxyde de cobalt.

Donc, ni la présence ni l'aspect du précipité ne sont décisifs et, si la méthode est excellente pour extraire des traces de nickel dans un grand excès de cobalt, elle ne suffit pas, à elle seule, pour caractériser le nickel.

Recherche du nickel par l'éther saturé de gaz chlorhydrique. — M. Pinerua a proposé, en 1897 ([4]), de séparer le nickel et le cobalt par réaction du gaz chlorhydrique sur leurs chlorures, en présence d'éther. Lorsqu'on traite une solution concentrée de chlorure de cobalt, additionnée de son volume d'éther, par le gaz chlorhydrique jusqu'à saturation, les deux couches liquides se rassemblent bientôt en un seul fluide bleu, contenant une combinaison de cobalt non isolée, mais dont l'éther et l'acide sont assurément des parties constituantes.

Le chlorure de nickel, traité de la même manière, se déshydrate simplement; il précipite à l'état de chlorure anhydre, jaune et cristallin, qu'on peut recueillir sur un filtre d'amiante.

Le même réactif avait permis à M. Hanriot de séparer quantitativement le fer de l'aluminium ([5]). Dans le cas présent, la séparation n'est pas aussi précise et M. Havens ([5 bis]) a constaté l'entraînement du cobalt dans le précipité de chlorure de nickel.

En outre, ce procédé est d'une exécution assez désagréable. Mais, lorsque la quantité de nickel à déceler n'est

([4]) Pinerua, *Comptes rendus*, t. CXXIV, 1897, p. 862.
([5]) Hanriot, *Bull. Soc. chim.*, t. VII, 1892, p. 161.
([5 bis]) Havens, *Amer. Journ. Sc.*, 4e série, t. VI, 1898, p. 396.

pas inférieure à quelques milligrammes, c'est assurément la plus nette de toutes les méthodes chimiques.

Recherche du nickel par l'oxyde de carbone. — On sait que l'oxyde de carbone a la propriété de se combiner au nickel vers 50°-60° et de l'entraîner à l'état d'une combinaison volatile, le nickel-carbonyle. Le fer est difficilement volatilisé, le cobalt ne l'est pas du tout. Une observation de MM. Mond, Langer et Quincke, les auteurs de cette découverte, me semblait donner la solution complète du problème analytique que je m'étais posé : « En essayant, disent-ils dans leur Mémoire (6), un cobalt métallique soigneusement purifié, nous obtînmes au début, dans la flamme du Bunsen, une coloration qui disparut ensuite. Il nous semble possible d'extraire ainsi complètement le nickel du cobalt par l'oxyde de carbone. » Mes expériences ne confirment pas cette prévision.

J'ai reconnu d'abord que l'hydrate précipité, puis réduit par l'hydrogène, donnait, mieux que l'oxalate et surtout mieux que l'oxyde calciné du nitrate, un métal propre à la volatilisation. Les deux métaux, mélangés en liqueurs titrées, sont précipités par la potasse ; les hydrates, recueillis sur amiante, sont réduits à 375°-380° par l'hydrogène, puis refroidis dans le même gaz jusqu'à 55°-60°. Je fais alors passer l'oxyde de carbone et je chauffe vers 400° le tube capillaire où doit s'opérer la décomposition du carbonyle et le dépôt du nickel.

L'hydrogène était purifié, dans ces expériences, comme dans toutes celles que je décrirai désormais, par barbotage dans le permanganate de potassium acide, puis dans le permanganate alcalin, passage sur une colonne de cuivre chauffée au rouge, enfin, dessiccation sur la ponce sulfurique.

L'oxyde de carbone, produit par réaction de l'acide

(6) MOND, LANGER et QUINCKE, *Journ. Chem. Soc.*, t. LVII, 1890, p. 749.

sulfurique sur le formiate de soude, était débarrassé d'oxygène par le cuivre au rouge, puis séché comme l'hydrogène. Voici, sans parler des expériences préliminaires et des modifications inévitables de dispositifs, les résultats que j'ai obtenus :

1^{mg} Ni pur	Bel anneau métallique de 6^{cm} à 7^{cm} de long
1^{mg} Ni, $0^{g},1$ Co......	Anneau grisâtre et transparent de 1^{cm} de long
1^{mg} Ni, 1^{g} Co	Tache grise insignifiante

Ainsi, une même quantité de nickel sera d'autant plus difficile à déceler que la proportion de cobalt sera plus grande; elle pourra même échapper complètement. J'ajoute que la diffusion du métal dans un support inerte, tel que l'alumine ou la pierre ponce, n'a pas amélioré la volatilisation.

En somme, l'efficacité de la méthode est hors de proportion avec les difficultés de son exécution.

Recherche du nickel par la photographie spectrale. — La photographie spectrale est un procédé minutieux, sans doute, mais qui permet de retrouver avec beaucoup de précision de faibles traces de nickel dans le cobalt. Le spectre du nickel est beaucoup moins riche que celui du cobalt, mais il présente six ou huit raies assez bien placées pour qu'on les distingue facilement sur une épreuve photographique, même dans un mélange des deux sels.

J'ai remonté, pour mes expériences, le spectrographe du regretté Demarçay, que M. Curie, son possesseur actuel, a bien voulu mettre à ma disposition. L'appareil est composé d'un prisme unique de flint, d'un collimateur et d'une lunette astronomique, dont les foyers ont une longueur de 50^{cm}. La lunette porte un tirage et un châssis oscillant pour superposer exactement la plaque sensible au plan du spectre. Une étincelle, éclatant à la surface de la dissolution entre des pôles de platine, constitue le

foyer; elle provient de la rupture du circuit secondaire d'une bobine à gros fil, dont le circuit primaire est monté sur trois accumulateurs en tension ([1]). La durée de pose est de 4 à 5 minutes. Enfin, la lecture des clichés se fait sous un microscope à faible grossissement (9 diamètres), dont la platine est mue par une vis micrométrique; les fortes raies du platine et de l'air, communes à tous les clichés, facilitent le repérage.

Pour ne pas masquer le nickel sous la surabondance du cobalt, j'ai fait subir à mes échantillons un enrichissement préalable, en opérant sur le précipité formé par l'hypochlorite de soude dans le mélange des chlorures, additionné de cyanure de potassium. Le précipité est filtré, lavé, redissous dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique faible et la dissolution est prête à l'examen spectral.

Plusieurs clichés témoins ayant été préparés, avec de l'acide chlorhydrique pur étendu, avec du chlorure de cobalt exempt de nickel, avec du chlorure de nickel exempt de cobalt, dilués au $\frac{1}{1000}$ et au $\frac{1}{2000}$, j'ai pu reconnaître sans ambiguïté, dans un mélange synthétique, $0^{mg},5$ de nickel pour 1^{g} de cobalt, soit $\frac{5}{100000}$.

Il résulte de tout ce qui précède que la photographie du spectre d'étincelles est le moyen le plus sûr et le plus précis de reconnaître des traces de nickel dans du cobalt.

L'éther saturé de gaz chlorhydrique est un réactif simple et rapide, mais beaucoup moins sensible.

L'oxydation des cyanures est un excellent procédé d'enrichissement, en nickel, mais un indice qualitatif incertain.

Quant à la volatilisation par l'oxyde de carbone, je la considère comme inapplicable à beaucoup de points de vue.

Recherches de traces de cobalt dans le nickel. — Le chlorure de nickel commercial renferme comme impuretés ordinaires : du fer (0,2 pour 100), du cobalt

---

([1]) Demarçay, *Spectres électriques*. Paris, Gauthier-Villars, 1895.

(1 pour 100), des traces de cuivre, d'étain et de métaux alcalino-terreux.

Sauf le cobalt, les métaux accessoires se retrouvent par les procédés indiqués au début de ce Chapitre.

Mais le cobalt lui-même, contrairement à une opinion répandue, n'est pas décelé par une simple fusion du mélange avec une perle du borax ou de sel de phosphore; la coloration bleue du cobalt est méconnaissable sous la teinte brune du verre de nickel. On obtient, par contre, un très bon résultat en examinant à la perle le précipité enrichi, formé par le nitroso-β-naphtol, dans le mélange des chlorures.

Les travaux d'Ilinski et von Knorre [8] ont montré, en effet, que le nitroso-β-naphtol $C^{10}H^{6}OAzO$, dissous dans l'acide acétique, déplace les métaux de leurs sels, pour former des combinaisons de constitutions et de solubilités très différentes. Avec le nickel, il se fait un simple naphtolate $(C^{10}H^{6}OAzO)^{2}Ni$, soluble dans l'acide chlorhydrique; avec le cobalt, on obtient un précipité amorphe, écarlate, insoluble dans l'acide chlorhydrique, auquel ses auteurs attribuent la formule $(C^{10}H^{6}OAzO)^{3}Co$ et le nom de *cobaltinitrosonaphtol*. Ce serait plutôt, à mon avis, un cobaltinitrosonaphtolate de protoxyde de cobalt.

Quoi qu'il en soit, Ilinski et von Knorre ont mis à profit la différence de solubilité des deux corps dans l'acide chlorhydrique pour séparer le cobalt du nickel. La réaction doit être exécutée de la façon suivante : la solution des deux chlorures, exempte de tout acide minéral autre que l'acide chlorhydrique, est additionnée d'un excès de nitroso-β-naphtol, dissous dans l'acide acétique à 50 pour 100. Après addition d'acide chlorhydrique, on laisse digérer à froid pendant 1 heure; le cobalt précipite, entraînant du nickel, si la proportion du second métal est surabondante.

---

(8) ILINSKI et VON KNORRE, *Bericht. deut. G.*, t. XVIII, 1885, p. 704.

On incinère le précipité, on le redissout dans l'acide chlorhydrique et l'on renouvelle l'opération.

Pour conclure à la présence du cobalt, il est indispensable de calciner le second précipité, puis de l'identifier par la perle bleue de sel de phosphore.

C'est ainsi que j'ai pu reconnaître jusqu'à $0^{mg},5$ de cobalt dans 1^{g} de nickel, soit $\frac{5}{10000}$.

CHAPITRE II.

ANALYSE QUANTITATIVE.

Le dosage du cobalt dans ses combinaisons pures se fait par pesée à l'état de sulfate ou par précipitation électrolytique, en présence d'oxalate d'ammoniaque. Ce sont des procédés qui ne comportent aucun aléa et qu'on trouvera décrits dans les traités.

Il est plus difficile de séparer quantitativement le cobalt du nickel, problème inévitable dans des recherches comme celles-ci, et, bien que cette question ait fait l'objet d'une cinquantaine de Mémoires, j'ai dû l'étudier de nouveau pour les deux réactifs qui m'ont paru les plus avantageux : le nitroso-β-naphtol et le nitrite de potassium.

SÉPARATION PAR LE NITROSO-β-NAPHTOL. — Ce réactif, dont je viens de décrire le mode d'action et l'extrême sensibilité, présente, au point de vue quantitatif, deux inconvénients : le volume considérable du précipité cobaltique et la difficulté de calciner sans pertes cette matière légèrement explosive.

Le premier défaut est inévitable, mais von Knorre a corrigé le second en calcinant brusquement, dans un creuset de platine, le précipité humide, enveloppé dans son filtre; le corps brûle sans fuser ([1]).

Il ne faut pas cependant, comme l'indique von Knorre, considérer le produit de la calcination comme de l'oxyde

([1]) VON KNORRE, *Zeit. angew. Chem.*, 1893, p. 264.

salin Co^3O^4 et le peser tel quel. Rose [10] et Rammelsberg [11] ont reconnu, et j'ai vérifié moi-même, que les oxydes de cobalt calcinés ont une composition variable et renferment moins d'oxygène que n'en comporte la formule Co^3O^4.

L'oxyde doit être redissous dans l'acide chlorhydrique, converti en sulfate, enfin électrolysé en présence d'oxalate d'ammoniaque. Les résultats sont assez satisfaisants :

		Trouvé.	
	Théorie.	I.	II.
Co...........	0,188	0,1899	0,1901
Ni............	0,200	»	»

Même ainsi modifiée, la méthode au nitroso-naphtol est inférieure à la suivante en exactitude et en commodité.

Séparation par l'azotite de potassium [12]. — L'azotite de potassium précipite dans les solutions acétiques de chlorure de cobalt un sel jaune cristallin, découvert par W. Fischer en 1847 [12 bis]. C'est un azotite cobalticopotassique, désigné plus souvent aujourd'hui sous le nom de *cobaltinitrite de potassium*. Obtenu dans les conditions précédentes, le précipité renferme plusieurs sels, dont le plus abondant répond à la formule $Co^2(AzO^2)^{12}K^6, 2H^2O$ appartenant au type le plus stable des sels complexes de sesquioxyde de cobalt.

Le nickel n'est pas précipité par le nitrite de potassium, à moins qu'il n'existe dans le liquide du plomb ou des métaux alcalino-terreux ; il se fait, en ce cas, des nitrites triples insolubles de nickel, potassium et plomb ou alcalino-terreux [13]. L'élimination préalable de ces métaux est donc indispensable.

---

(10) Rose, *Ann. Pogg.*, t. LXXXIV, 1851, p. 547.

(11) Rammelsberg, *Ann. Pogg.*, t. LXXVIII, 1849, p. 93.

(12) W. Fischer, *Ann. Pogg.*, t. LXXII, 1847, p. 477; t. LXXIV, 1848, p. 115.

(12 bis) Copaux, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXIX, 1903, p. 301.

(13) Baubigny, *Ann. de Ch. et de Ph.*, 6e série, t. XVII, 1889, p. 103.

La technique du procédé à l'azotite, telle qu'elle est décrite dans tous les traités d'analyse, a été établie par Gauhe en 1868 et consiste à verser dans le sel de cobalt un excès d'azotite, puis de l'acide acétique ([14]). Il faut 2 ou 3 jours pour achever un dosage et, les conditions indiquées n'étant pas suffisamment explicites, il est quelquefois impossible de le mener à bien.

En effet, le cobaltinitrite de potassium, comme tous les sels instables, ne peut exister qu'en présence d'un excès des produits de sa dissociation.

Or, l'acide nitreux est un de ceux-là; il est aussi nécessaire à la stabilité du cobaltinitrite que l'azotite de potassium, dont on exagère ordinairement la dose.

La modification que je propose consiste à substituer l'acide azotique à l'acide acétique, et à l'employer en proportion telle que la moitié environ du nitrite ajouté soit franchement décomposée par l'acide nitrique. Ainsi, le liquide contiendra en même temps le nitrite de potassium et l'acide nitreux nécessaires, mais sans acide azotique libre, qui détruirait le cobaltinitrite : la précipitation est alors complète en 12 heures.

Réactif. — 1° Azotite de potassium à 40 pour 100, légèrement acidifié par l'acide azotique; 2° solution précédente diluée au quart.

Précipitation. — La solution des chlorures ou des nitrates de cobalt et de nickel, exempte de métaux lourds, de fer et de métaux alcalino-terreux, est amenée à une concentration de 1 à 5 pour 100 en cobalt et placée dans une fiole conique. On ajoute 1^{cm^3} d'acide nitrique à 40° B. puis 15^{cm^3} d'azotite à 40 pour 100; il se fait immédiatement, avec effervescence, un précipité jaune orangé de cobaltinitrite.

Quand la liqueur est parfaitement éclaircie, on jette le

([14]) GAUHE, *Zeit. anal. Chem.*, t. IV, 1865, p. 53 et 188; t. V, 1866, p. 74.

précipité sur un petit filtre, puis on l'arrose avec 15^{cm^3} d'azotite à 40 pour 100 qu'on joint aux eaux mères avec $0^{cm^3},5$ d'acide nitrique. Après 12 heures, le second précipité est joint au premier; on lave le tout avec la solution de nitrite à 10 pour 100.

Une troisième précipitation est généralement inutile et ne doit être faite que si les eaux se troublent pendant la filtration.

Dissolution et électrolyse. — Le précipité est introduit avec son filtre dans la fiole ayant servi à la précipitation, puis dissous dans l'acide sulfurique étendu et chaud.

Les eaux filtrées sont neutralisées par le carbonate d'ammoniaque, additionnées de 4^g à 5^g d'oxalate d'ammoniaque, enfin électrolysées.

Voici les résultats obtenus sur trois mélanges :

	Co.	Ni.	Co.	Ni.	Co.	Ni.
Théorie....	0,1880	0,200	0,0188	0,200	0,1880	0,020
Trouvé....	0,1878	»	0,0194	»	0,1874	»

Ainsi, l'exactitude de la séparation est indépendante des proportions respectives des deux métaux et j'ai toujours, par la suite, adopté cette méthode pour doser le cobalt en présence de nickel.

Analyse du cobalt métallique.

J'aurai plusieurs fois l'occasion, dans les pages suivantes, d'indiquer le degré de pureté de mes échantillons de cobalt ou de nickel métalliques.

Je les ai toujours analysés par dissolution dans une liqueur concentrée de chlorure de cuivre et de potassium, sous un courant lent d'acide carbonique.

Ce réactif, employé depuis longtemps dans l'essai des fontes, réagit sur le fer, le cobalt, le nickel, en un mot, sur tous les métaux plus électronégatifs que le cuivre; il les convertit en chlorures, en passant lui-même à l'état de chlorure cuproso-potassique.

Les métalloïdes restent dans le résidu, les uns à l'état libre, comme le carbone, les autres, unis au métal, comme le soufre et le phosphore (15). On recueille le tout sur un filtre d'amiante et l'on en détermine, par des procédés connus, les divers éléments.

Voici, par exemple, l'analyse d'un cobalt commercial en cubes :

CO	95,6
Ni	2
Fe	1
C	0,3
Si	0,5
O	0,3
	99,7

Pour mes métaux purifiés, les impuretés étaient si minimes que j'ai trouvé avantage à peser simplement leur total sur un filtre taré.

Analyse d'une asbolane.

Il n'existe pour ainsi dire aucun Mémoire traitant spécialement de l'analyse des minerais de cobalt et je terminerai ces préliminaires analytiques par la description de l'analyse d'une asbolane de Nouvelle-Calédonie.

L'asbolane, source à peu près unique du cobalt aujourd'hui exploité, est essentiellement un manganite de protoxydes de baryum, cobalt et nickel. Elle ne renferme pas d'arsenic, pas de métaux lourds, rarement des acides phosphorique, sulfurique ou carbonique, mais elle est toujours mélangée d'hématite et d'alumine. L'échantillon que j'ai examiné contenait, outre les éléments indiqués tout à l'heure, du calcium, du lithium, du potassium et du sodium.

---

(15) Carnot et Goutal, *Comptes rendus*, t. CXXV, 1897, p. 148 et 213.

Toute la difficulté de l'analyse réside dans la séparation préalable du fer et de l'aluminium, sans entraînement de cobalt et de manganèse.

S'il s'agit d'une analyse complète, le carbonate de baryte est le seul agent de séparation absolument certain. Si l'on veut simplement connaître la teneur en cobalt, on arrive plus rapidement au but, en insolubilisant le fer seul par l'excellent procédé de M. Nicolardot ([16]).

Analyse complète. — Le minéral étant dissous sans difficulté par l'acide chlorhydrique, on évapore la dissolution à sec, puis, après reprise par l'eau chlorhydrique, on recueille un léger résidu de silice et de fer chromé.

Fer et aluminium. — Le liquide ne renfermant aucun métal précipitable par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide, est directement traité par le carbonate de baryum, à froid, en présence de chlorhydrate d'ammoniaque. Les carbonates basiques de fer et d'alumine exempts de manganèse après double précipitation sont redissous dans l'acide chlorhydrique, puis débarrassés de baryum par l'acide sulfurique. Enfin, l'on précipite par l'ammoniaque, les oxydes de fer et d'aluminium.

Sur les oxydes calcinés et repris par le bisulfate de soude, le fer est titré au permanganate; l'alumine est déterminée par différence.

Nickel et cobalt. — Les eaux mères, débarrassées du baryum et traitées par l'hydrogène sulfuré en liqueur acétique, à 70°, précipitent complètement les sulfures de nickel et de cobalt exempts de manganèse. On redissout les sulfures dans l'acide chlorhydrique bromé, puis, sur un essai, le cobalt est dosé par le nitrite de potassium; sur l'autre, on détermine le nickel par le procédé classique aux cyanures.

Manganèse. — Il ne reste dans le liquide d'autre métal terreux que le manganèse; on le précipite à chaud par le

---

([16]) Nicolardot, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 686.

sulfure d'ammonium. Le sulfure, calciné avec du soufre, dans un courant d'hydrogène, est ensuite pesé.

Autres éléments. — L'eau, assez abondante dans le minerai, est expulsée par calcination dans un courant d'air sec et recueillie dans un tube taré à chlorure de calcium. L'oxygène actif est mesuré par voie iodométrique, c'est-à-dire en titrant, par l'hyposulfite de soude, l'iode déplacé par le minerai dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'iodure de potassium.

Enfin, en calcinant avec de l'acide sulfurique les eaux mères d'un échantillon précipité par le sulfhydrate incolore, j'ai estimé la petite quantité des métaux alcalins et alcalino-terreux, à l'état d'oxyde de potassium, le plus abondant d'entre eux.

Analyse abrégée. — Les chlorures provenant de la dissolution du minerai sont desséchés à 125° pendant plusieurs heures et repris par une solution de sulfate d'ammoniaque [16].

Le sulfate basique de fer est séparé sur filtre et les eaux sont précipitées par l'hydrogène sulfuré en liqueur acétique pour terminer le dosage du cobalt comme précédemment.

Résultats :

MnO	38,2
CoO	7,9
NiO	3,6
Fe^2O^3	3,5
Al^2O^3	18,8
Alcalins et alcalino-terreux	1,2
O actif	9,4
H^2O totale	15,8
SiO^2 et chromite	0,5
	98,9

DEUXIÈME PARTIE.

Recherches sur le cobalt et le nickel métalliques.

La plupart des données actuelles sur les propriétés physiques du cobalt métallique n'ont aucune certitude, parce qu'elles se rapportent à des échantillons de pureté chimique inconnue et d'état physique mal déterminé, en particulier à des mousses métalliques.

Ainsi, les valeurs attribuées à la densité varient de 7,96 à 9,5; le point de fusion est estimé à 1500° et à 1800°; la conductibilité électrique, évaluée à dix fois celle du mercure, se rapporte à un métal certainement altéré; la dureté est inconnue.

Je m'empresse néanmoins de faire exception pour les mesures de chaleurs spécifiques, prises par M. Tilden sur du cobalt soigneusement purifié, puis fondu (17). De même, le coefficient de dilatation linéaire, déterminé par M. Tutton sur les échantillons de M. Tilden, mérite la plus grande confiance (18).

Il n'en est pas moins vrai que jamais il n'a été fait de travail d'ensemble sur les propriétés physiques du cobalt. C'est ce travail que j'ai entrepris, en préparant d'abord du cobalt pur, puis en mesurant sur le métal fondu et analysé les propriétés les plus simples et les plus importantes : densité, dureté, fusibilité, chaleur spécifique, résistivité électrique, charge de rupture.

Je reconnais à cette méthode un inconvénient, c'est qu'il est impossible à un même opérateur, non physicien, d'exécuter des mesures aussi différentes avec la précision d'un spécialiste. Le progrès de nos connaissances sur les propriétés physiques des métaux s'est généralement accompli dans l'ordre inverse, c'est-à-dire qu'on a accu-

(17) TILDEN, *Proc. Roy. Soc.*, t. LXVI, 1900, p. 244; t. LXXI, 1902, p. 220.

(18) TUTTON, *Proc. Roy. Soc.*, t. LXV, 1899, p. 306.

mulé dans l'histoire d'un métal les données obtenues par divers physiciens, dont toute l'habileté expérimentale peut être compromise par la variété et la pureté incertaine de leurs échantillons.

Je tiens la première méthode pour plus satisfaisante au point de vue chimique, parce qu'elle donne des résultats plus homogènes.

Bien que nos connaissances sur le nickel soient beaucoup mieux établies, grâce aux applications de ce métal, j'ai tenu en outre à comparer, sur des données personnelles, obtenues dans les mêmes conditions opératoires, deux éléments aussi voisins.

Je passerai donc en revue la préparation du cobalt pur, celle du nickel pur, la fusion de ces métaux, la détermination de leurs propriétés physiques et enfin leur comparaison.

CHAPITRE I.

PRÉPARATION DU COBALT PUR.

Les travaux entrepris pour la détermination du poids atomique ayant doté la chimie du cobalt de méthodes de purification très satisfaisantes, il m'a paru inutile et incertain d'en chercher de meilleures.

Mon but, en effet, n'était pas d'obtenir des sels de cobalt encore plus purs que ceux de mes prédécesseurs, mais bien de préparer quelques centaines de grammes d'un *métal* aussi pur que possible.

Or, dès qu'on traite des quantités importantes de matière, il faut compter avec le rendement final et la simplicité des manipulations. C'est pourquoi, tout en adoptant des procédés connus, j'en ai modifié l'exécution dans le sens qui m'était favorable et j'ai adopté, en définitive, la méthode suivante, dont le choix sera justifié par le détail de sa description.

Le chlorure de cobalt commercial est transformé en chlorure purpuréocobaltique, puis en oxalate cobalteux

et l'oxalate cobalteux est converti en cobalt métallique divisé, par calcination dans un courant d'hydrogène.

Purification du chlorure de cobalt commercial. — Depuis que la Nouvelle-Calédonie exporte annuellement deux à trois milliers de tonnes d'asbolane, le chlorure de cobalt est préparé industriellement et le traitement des minerais en laboratoire n'a plus de raison d'être.

Les impuretés du chlorure de cobalt consistent, je l'ai dit précédemment, en de petites quantités de métaux lourds, de fer (0,2 pour 100) et de nickel (1,5 pour 100).

Les métaux lourds sont précipités par l'hydrogène sulfuré, en liqueur faiblement acide. En faisant bouillir, avec du carbonate de cobalt précipité, les eaux peroxydées à chaud par l'acide nitrique, le fer se dépose à l'état de carbonate basique, comme il le ferait avec un carbonate alcalino-terreux.

Il reste à éliminer le nickel. Or, le nickel accompagne le cobalt avec tant de ténacité que sa disparition est le meilleur criterium de l'élimination des matières étrangères en général.

Le cobalt peut être débarrassé de nickel par trois procédés différents :

1° Par précipitation à l'état de cobaltinitrite de potassium;

2° Par épuisement à l'éther saturé de gaz chlorhydrique;

3° Par conversion en chlorure purpuréo-cobaltique.

J'ai adopté le dernier procédé parce qu'il donne le produit le plus pur; cependant, les deux autres ont des avantages appréciables en certains cas et valent d'être exposés.

Purification par le nitrite de potassium. — Le principe de la préparation du cobaltinitrite de potassium a été décrit plus haut avec les opérations analytiques.

Je suppose que le liquide soit débarrassé de métaux lourds et de fer; s'il contient des alcalino-terreux, on les élimine par addition ménagée d'oxalate et de sulfate de

potassium; on verse un excès de nitrite de potassium, puis on ajoute une quantité mesurée d'acide nitrique ou bien on fait passer dans le liquide un courant d'anhydride azoteux.

Ce dernier procédé, dû à MM. Rosenheim et Koppel, donne un cobaltinitrite saturé, d'un jaune très pur ([19]).

Le sel, déposé au sein d'une eau mère très riche en réactifs, entraîne facilement des impuretés; il est bon de le redissoudre dans l'acide nitrique, pour le précipiter de nouveau. Il faut enfin en extraire le cobalt et, pour cela, le mieux est de le dissoudre dans l'acide sulfurique, de précipiter par l'oxalate d'ammoniaque et de calciner l'oxalate cobalteux dans une atmosphère d'hydrogène, ainsi que je l'indiquerai tout à l'heure. Si le métal retient encore de l'alcali, il en sera débarrassé par lavage.

En somme, le procédé comporte des opérations assez longues, mais l'exécution en est simple et le rendement presque théorique.

Purification par l'éther saturé de gaz chlorhydrique. — J'ai également utilisé comme méthode de purification la réaction analytique de Pinerua ([4]). Voici un exemple de son application.

500g de chlorure de cobalt cristallisé, débarrassé de métaux lourds, sont dissous à 15° dans 800g d'acide chlorhydrique. On verse peu à peu le liquide dans 3l d'éther saturé de gaz chlorhydrique et l'on sature à nouveau le mélange. La liqueur est débarrassée de chlorure de nickel par filtration sur amiante, puis d'éther par distillation, enfin évaporée à sec; il reste du chlorure de cobalt ([a]).

Tout le fer de la matière et des réactifs accompagne le cobalt; il vaut donc mieux attendre la fin de l'opération

([19]) Rosenheim et Koppel, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XVII, 1898, p. 35.

([a]) Je tiens à adresser ici à mon collègue et ami M. Malherbe des remercîments tout particuliers pour l'assistance qu'il m'a prêtée dans cette opération.

pour éliminer le fer, dans la solution neutre, par ébullition avec du carbonate de cobalt.

Ce procédé est délicat dans son exécution, mais il offre sur le précédent l'avantage d'éviter l'introduction des alcalis, dont l'élimination est si gênante.

Purification à l'état de chlorure chloropentamine-cobaltique. — Le chlorure chloropentamine ou purpuréo-cobaltique, $[ClCo(AzH^3)^5]Cl^2$, s'obtient en sursaturant par l'acide chlorhydrique les solutions ammoniacales de cobalt, oxydées à l'air. C'est un sel cristallin, rouge violacé, légèrement dissocié par l'eau, complètement insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans les solutions de chlorure d'ammonium.

Sa constitution particulière qui n'a pas d'analogue parmi les métaux voisins du cobalt, son insolubilité dans l'acide chlorhydrique, son état physique favorable aux filtrations et aux lavages, enfin la facilité de sa transformation en métal l'ont fait adopter par la plupart des auteurs qui ont traité de la purification ou de la détermination du poids atomique du cobalt.

Par contre, le rendement n'est jamais théorique et j'ai reconnu en outre qu'il est d'autant plus faible que la dilution des réactifs est plus grande.

De même que le cobaltinitrite de potassium, le chlorure pourpre est, en effet, dissociable, et se forme d'autant mieux que les eaux mères sont plus riches en produits de sa dissociation. Le rendement de la préparation est fonction, non pas de la quantité absolue des réactifs employés, mais bien de leur concentration.

Mode opératoire. — On dissout à chaud, dans le moins d'eau possible, 4 parties de chlorure de cobalt cristallisé, on filtre et l'on reçoit dans 8 parties d'ammoniaque concentrée, tenant en dissolution 1 partie de chlorure d'ammonium. Le précipité qui se forme d'abord ayant disparu dans l'excès d'ammoniaque, on dirige, pendant quelques heures, un courant d'air dans le liquide, qui

s'échauffe fortement. On l'abandonne ensuite pendant 2 ou 3 jours dans des flacons ouverts et, quand la teinte a passé du brun au rouge vif, la liqueur renferme en majeure partie du chlorure roséo-cobaltique.

En sursaturant par l'acide chlorhydrique, il se dépose un abondant précipité microcristallin pourpre que l'on essore à la trompe et qu'on lave à l'eau chlorhydrique.

Ce premier précipité n'est pas pur; il retient nettement du nickel, décelable au spectrographe, et doit être à nouveau traité. M. Sœrensen conseille de le redissoudre dans l'ammoniaque chaude à 2 pour 100, puis de le reprécipiter par l'acide chlorhydrique ([18 bis]). C'est un procédé inapplicable en grand, le chlorure pourpre étant très peu soluble dans l'ammoniaque étendue.

Je trouve préférable de calciner le sel à 250° pour le convertir en chlorures solubles :

$$3[ClCo(AzH^3)^5]Cl^2 = 3CoCl^2 + 3AzH^4Cl + 11AzH^3 + Az.$$

Le produit de la calcination, redissous dans l'eau, est oxydé et précipité comme la première fois.

C'est ainsi que j'ai traité 4^{kg} de chlorure de cobalt commercial, avec un rendement en cobalt de 90 pour 100 pour la première précipitation et de 75 pour 100 pour la seconde.

Le chlorure de seconde précipitation, examiné au spectrographe, renfermait quelques dix-millièmes de nickel, apprécié d'après l'intensité de ses raies caractéristiques.

Pour mes essais spectroscopiques, j'ai préparé un témoin complètement exempt de nickel par triple cristallisation dans l'ammoniaque étendue; mais, pour la préparation proprement dite, je me suis arrêté à la double précipitation. Il m'a paru, en effet, illogique d'éliminer, au prix d'une diminution de 15 pour 100 de rendement, quelques dix-millièmes de nickel, alors que la précision moyenne de mes mesures finales est de l'ordre du centième.

([18 bis]) SŒRENSEN, *Zeit. anorg. Chem.*, t. VII, 1894, p. 33.

Transformation du chlorure purpuréo-cobaltique en oxalate cobalteux. — Le chlorure purpuréo-cobaltique, calciné au rouge dans un courant d'hydrogène humide, se réduit en métal. Mais réduire dans un tube des centaines de grammes de chlorure, subdivisé dans des nacelles de porcelaine, est une opération interminable et, de plus, fort gênante, car le chlorhydrate d'ammoniaque formé dans la décomposition se sublime et obstrue l'appareil.

Je préfère transformer en oxalate cobalteux le produit de la calcination du chlorure purpuréo.

L'oxalate cobalteux, $CoC^2O^4, 2H^2O$, est un sel rose microcristallin, formé par addition d'oxalate d'ammoniaque à un sel de cobalt. Il est fort peu soluble dans l'eau, mais notablement soluble dans un excès d'oxalate alcalin. Aussi faut-il le précipiter avec des quantités à peu près exactes de réactifs; moyennant cette précaution, la perte en cobalt dans les eaux mères n'atteint pas 5 pour 100.

Le produit de la calcination du chlorure purpuréo-cobaltique est donc redissous dans l'eau et précipité par une quantité calculée d'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de cobalt, assez dense, est lavé par décantation, puis séché.

Calcination de l'oxalate cobalteux. — Les oxalates de la série magnésienne se décomposent, par calcination en vase clos, en oxyde de carbone, acide carbonique et protoxyde métallique. C'est, par exemple, le cas de l'oxalate de manganèse

$$MnC^2O^4 = MnO + CO + CO^2.$$

Avec des métaux facilement réductibles, comme le cobalt et le nickel, il s'accomplit une réaction secondaire de l'oxyde de carbone sur l'oxyde métallique, avec libération de métal. Ici se manifeste nettement l'affinité plus énergique du cobalt pour l'oxygène. L'oxalate de cobalt, cal-

ciné en vase clos, abandonne un mélange de protoxyde et de métal; l'oxalate de nickel donne un métal à peu près dépourvu d'oxyde.

Il était à craindre que le produit de la calcination de l'oxalate fût carburé, mais des essais préalables m'ont démontré que la proportion de carbone était de l'ordre des dix-millièmes.

J'opère la décomposition au creuset de Rose, dans un courant d'hydrogène. Un grand creuset de porcelaine, d'une contenance d'un tiers de litre, rempli d'oxalate sec, est placé dans un four Perrot. Un trou central, percé dans le couvercle, laisse passer un tube de verre amenant de l'hydrogène pur. On chauffe très progressivement jusqu'au rouge, puis on laisse refroidir dans le courant gazeux.

Chaque opération fournit environ 80^g de métal en mousse assez dense pour n'être plus pyrophorique, mais renfermant de l'oxyde. On achève la réduction dans un gros tube de verre.

Le rendement final est de 70 pour 100 environ du métal mis en œuvre.

CHAPITRE II.

PRÉPARATION DU NICKEL PUR.

Pour transformer le chlorure de nickel commercial en mousse métallique pure, j'ai suivi l'ordre suivant : élimination du cobalt par le nitrite de potassium, double précipitation du nickel à l'état de chlorure ammoniacal, transformation du chlorure ammoniacal en oxalate, calcination de l'oxalate dans une atmosphère d'hydrogène.

Purification du chlorure de nickel commercial. — Le chlorure de nickel est débarrassé de la petite quantité de métaux lourds et de fer qu'il contient, par les mêmes procédés que le chlorure de cobalt. Pour éliminer le cobalt lui-même, il existe deux méthodes principales.

La plus radicale, adoptée par M. Tilden, consiste à convertir le chlorure en métal et à volatiliser le nickel dans un courant d'oxyde de carbone. Le métal déposé, renfermant du carbone, est redissous dans l'acide sulfurique, puis précipité par électrolyse ([17]).

Dans la seconde méthode, étudiée par M. Sœrensen, le cobalt est converti en sel de cobaltamine par exposition à l'air de la dissolution ammoniacale du chlorure. En versant ensuite un excès d'une liqueur ammoniacale de chlorhydrate d'ammoniaque, le nickel précipite sous la forme $NiCl^2.6AzH^3$; le cobalt reste en solution ([2 *bis*]).

Les essais entrepris sur le premier procédé ne m'ont pas encouragé à poursuivre son application; sa lenteur m'aurait difficilement permis de traiter, comme je l'ai fait, 5^{kg} de chlorure cristallisé.

Le second n'est pas suffisamment précis. Après quatre précipitations successives, et malgré la perte considérable en nickel resté dans les eaux mères, j'ai retrouvé encore du cobalt dans le précipité, par l'essai au nitroso-β-naphtol.

J'ai opéré la purification en précipitant d'abord le cobalt par le nitrite de potassium et l'anhydride azoteux, puis en récupérant le nickel à l'état de chlorure ammoniacal $NiCl^2.6AzH^3$.

Mode opératoire. — A 10 parties de chlorure de nickel cristallisé, dissous dans l'eau froide à saturation, j'ajoute 5 parties de nitrite de potassium très concentré, légèrement acidulé par l'acide nitrique. Après 12 heures de repos, je filtre le cobaltinitrite et je fais passer dans le liquide l'anhydride azoteux formé par réaction de 2 parties d'acide nitrique sur 4 parties d'acide arsénieux. Quand le liquide ne dépose plus, c'est-à-dire après 24 ou 48 heures, il renferme si peu de cobalt qu'il faut opérer sur une quantité d'eaux mères correspondant à 2^g de nickel pour en retrouver des traces.

Les eaux mères, sursaturées d'acide chlorhydrique,

sont évaporées à sec pour expulser l'acide nitrique formé dans la réaction précédente; le résidu est repris par le moins d'eau possible et traité par 6^{vol} ou 7^{vol} d'une liqueur saturée de chlorhydrate d'ammoniaque dans l'ammoniaque.

Il précipite du chlorure ammoniacal, $NiCl^2.6AzH^3$, cristallin, violet, très peu soluble dans l'ammoniaque, moins soluble encore en présence de chlorure d'ammonium.

On le calcine à 250° pour le convertir en chlorure anhydre, soluble dans l'eau, et l'on renouvelle la précipitation, afin d'écarter la petite quantité de sels de potassium empruntés aux eaux mères par le premier précipité.

Conversion du chlorure ammoniacal en oxalate de nickel. — Le chlorure ammoniacal, calciné de nouveau à 250°, est redissous dans l'eau et précipité par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de nickel $NiC^2O^4, 2H^2O$ est un sel bleuâtre offrant, quant au reste, la plus grande analogie avec l'oxalate de cobalt.

Calcination de l'oxalate de nickel. — Chauffé jusqu'au rouge faible, dans un creuset de Rose, sous un courant d'hydrogène pur et dans les mêmes conditions que l'oxalate de cobalt, l'oxalate de nickel se convertit en métal, à cette différence près que le produit, presque inoxydé, n'a pas besoin d'autre traitement pour être prêt à la fusion.

En somme, le rendement en métal pur s'élève à 65 pour 100 environ du métal brut traité.

CHAPITRE III.

FUSION DU COBALT ET DU NICKEL.

La fusion du cobalt et du nickel a été réalisée par Sainte-Claire Deville, en chauffant au four à vent les oxalates contenus dans des creusets de chaux vive ([20]). Obtenus dans une atmosphère d'oxyde de carbone, ces métaux ne

([20]) Deville, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLVI, 1856, p. 202.

pouvaient être qu'impurs et Matthiessen s'en aperçut en mesurant leur conductibilité.

M. Tilden, le premier, les a fondus sans altération sensible, en opérant au chalumeau oxhydrique ([17]).

La fusion du cobalt et du nickel offre de grandes difficultés, non seulement à cause du point de fusion élevé de ces métaux, mais surtout parce qu'ils possèdent, à haute température, des affinités énergiques et fixent aisément des éléments étrangers.

Le cobalt, chauffé sans précautions particulières, s'oxyde énergiquement. Bien que l'oxyde soit peu soluble dans le métal, il forme une croûte superficielle assez épaisse pour s'opposer à la réunion en un lingot fluide et homogène, au moins tant qu'il s'agit de petits échantillons d'une cinquantaine de grammes.

Pour le nickel, l'inconvénient est plus grave encore, parce que l'oxyde, très soluble dans le métal, s'y incorpore à l'état d'oxydule Ni^2O, de même que le cuivre fondu à l'air dissout de l'oxydule Cu^2O.

Il faut donc opérer en milieu réducteur et, seul, l'hydrogène est ici applicable. L'usage d'un creuset de graphite est à rejeter, parce qu'il se formerait une fonte. On ne doit pas davantage placer le métal dans un creuset de terre et noyer celui-ci dans du charbon de cornue; il se fait une carburation notable sans contact et sous la seule influence de l'oxyde de carbone.

En outre, tous les creusets du commerce, y compris ceux d'alumine et de magnésie, renferment beaucoup de silice. Or, des métaux chauffés dans une atmosphère réductrice, au contact d'un silicate (et quelquefois sans contact), fixent du silicium; les travaux de Boussingault l'ont amplement montré pour le platine ([21]). J'ai donc opéré dans des brasques d'aluminate de chaux exempt de

([21]) Boussingault, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. VIII, 1876, p. 145.

silice; la fusion s'accomplit alors, au sein de l'hydrogène, sans altération.

D'autre part, le cobalt en fusion absorbe de l'hydrogène et, bien qu'il le restitue intégralement en se solidifiant, il reste dans le lingot des bulles emprisonnées. Ce phénomène est sans conséquences pour la mesure de la chaleur spécifique; mais si, pour d'autres mesures, on veut obtenir un échantillon compact, il faut interrompre le courant gazeux immédiatement après fusion. L'oxydation expulse l'hydrogène; elle altère fort peu le métal, en raison de la faible solubilité de l'oxyde, et le lingot obtenu est exempt de soufflures et martelable au rouge. On le forge en barrettes qui, recuites dans l'hydrogène à 900° pendant 6 heures, sont prêtes à la mesure de la résistivité électrique et de la charge de rupture.

Le nickel roche plus énergiquement encore que le cobalt, lorsqu'il est fondu et refroidi dans l'hydrogène. Si, par contre, on interrompt le courant d'hydrogène pendant la solidification, l'oxydation, favorisée par la solubilité de l'oxyde, se fait très promptement. Le métal est altéré dans la masse et ne peut plus être martelé, même au rouge, sans gerçures profondes.

Même en opérant dans un four électrique à résistance, enfermé dans un récipient clos et sous un vide partiel, j'ai obtenu des soufflures et, pour façonner des barrettes de nickel, j'ai dû comprimer de la mousse à la presse hydraulique, sous une pression de 7000^{kg} par centimètre carré, forger l'aggloméré, le recuire dans l'hydrogène et enfin le tourner.

Mode opératoire. — J'ai appliqué à la fusion du cobalt et du nickel deux procédés différents. L'un consiste à diriger sur le métal, contenu dans une cavité, le jet d'un chalumeau oxhydrique; l'autre, à chauffer le métal en creuset, dans un four à gaz et sous un courant d'hydrogène. Le premier procédé est plus expéditif, le second donne un métal plus pur.

Fusion au chalumeau. — Le cobalt et le nickel, chauffés dans une cavité de chaux vive, sous le jet d'un chalumeau oxhydrique riche en hydrogène, fondent très rapidement. En diminuant progressivement l'oxygène, la température de la flamme s'abaisse et, le refroidissement s'effectuant de bas en haut, les bulles gazeuses s'échappent à la surface. Les lingots obtenus, aussi bien pour le nickel que pour le cobalt, sont à la fois exempts de soufflures et d'oxydes.

Tel est le dispositif, renouvelé de Deville, dont M. Tilden a bien voulu me communiquer les détails.

Mais la chaux hydraulique contient plusieurs centièmes de silice et des débris organiques; on retrouve dans le métal 2 à 3 millièmes d'impuretés. Il vaut mieux opérer dans une cavité de terre réfractaire brasquée à l'aluminate de chaux; la proportion d'impuretés ne dépasse pas 1 millième.

Fusion au four de Fletcher. — Le four de Fletcher est un cylindre de terre réfractaire, garni à l'intérieur d'un revêtement de sable siliceux et chauffé latéralement par un gros chalumeau mixte à gaz d'éclairage, air et oxygène.

Pour atteindre avec cet appareil la plus haute température possible, les creusets qu'on y place doivent offrir des dimensions déterminées. Ceux que j'ai adoptés présentaient, avec les dimensions convenables, une solidité remarquable au feu. Ils sont constitués par un silicate d'alumine très peu ferrugineux, à 35 pour 100 de silice et 65 pour 100 d'alumine, et sont fabriqués par la Société pour l'Industrie de l'Argile (Tonindustrie), à Berlin.

Le premier creuset en contient un second, plus petit et garni d'une brasque obtenue en calcinant un mélange de nitrates d'alumine et de chaux, en proportions telles qu'il reste pour résidu de l'alumine renfermant 5 pour 100 de chaux. Cette matière, complètement dépourvue de silice, s'agglomère aisément au rouge vif et supporte sans fondre une température de 1600°. On la pulvérise finement, on

l'humecte avec de l'eau, puis on la tasse dans le creuset.

Enfin, un tuyau de biscuit de porcelaine, traversant le fond du four, le premier et le second creuset, amène de l'hydrogène pur sous la brasque, où l'on dispose 30g à 50g de mousse métallique pulvérisée ou comprimée.

Les deux creusets étant couverts, on chauffe par injection d'air pendant 45 minutes, puis par injection d'oxygène pendant 20 à 30 minutes; le métal est fondu.

Si l'on veut obtenir des spécimens de cobalt et de nickel purs, sans se préoccuper du rochage, on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène.

Si l'on veut, au contraire, obtenir un lingot compact, on arrête le courant gazeux. J'ai dit plus haut pourquoi cette manière de faire doit s'appliquer au cobalt seul et non pas au nickel.

En somme, les échantillons fondus au four de Fletcher sont les plus purs de ceux que j'ai préparés. Traités par le chlorure de cuivre et de potassium, ils abandonnent un résidu floconneux noir qui, lavé à l'acide chlorhydrique très étendu, jeté sur filtre taré et séché à 100°, représente $\frac{1}{2000}$ à $\frac{1}{4000}$ du métal.

	Cobalt.		Nickel.	
Métal....	2,275	4,372	2,0375	4,236
Résidu...	0,001	0,002	0,0004	0,001

J'ai adopté ces échantillons, de préférence, pour mes mesures, sauf en ce qui concerne la résistivité et la charge de rupture du nickel.

CHAPITRE IV.

I. — Propriétés physiques du cobalt et du nickel purs.

Le cobalt et le nickel, dans l'état de pureté où je les ai obtenus, sont des métaux très cristallins, magnétiques. Bien différents des échantillons fondus par Deville au four à vent et qui devaient à leur carburation d'être très

malléables et très ductiles, ceux-ci ne sont pas malléables à froid. Ils se laissent forger au rouge, tant que l'oxyde formé sous l'action de l'air n'est pas trop profondément incorporé au métal par le travail mécanique.

Leur aspect est assez différent pour qu'on les distingue au premier coup d'œil : le cobalt est brillant et blanc d'argent, le nickel est gras et terne.

Parmi leurs constantes physiques, j'ai mesuré les suivantes : densité, dureté, fusibilité, chaleur spécifique, résistivité électrique, charge de rupture.

Densité. — La densité des métaux a été déterminée par la méthode hydrostatique, en immergeant les échantillons, non pas dans l'eau, mais dans la benzine, qui mouille plus exactement les surfaces et ne contient pas d'air en dissolution.

Certains fragments du métal sont découpés dans les parties compactes de lingots rochés, d'autres proviennent de la fusion oxhydrique.

Le corps est pesé dans l'air, puis suspendu à un cheveu, et de nouveau pesé; on l'immerge dans la benzine à 15° et l'on détermine sa perte de poids. La densité de la benzine à 15° étant de 0,887 par rapport à l'eau à 4°, on en déduit la densité par rapport à l'eau.

Les résultats sont inégaux, même pour des échantillons fondus suivant la même méthode. Ainsi, sur des fragments pesant de 5^g à 20^g, j'ai trouvé pour les deux métaux des valeurs oscillant entre 8,70 et 8,85.

	Cobalt.		Nickel.	
Poids du métal	5,841	12,792	6,996	19,332
Perte dans la benzine.....	0,599	1,2847	0,7051	1,985
Densité (H^2O à 4° = 1)....	8,65	8,83	8,80	8,64

Les densités du cobalt et du nickel sont donc voisines de 8,8.

Dureté. — Le cobalt est plus dur que le nickel. En adoptant pour base de comparaison l'échelle minéralo-

gique de Mohs, la dureté du cobalt est intermédiaire entre celles de l'orthose (6) et de l'apatite (5); le nickel est compris entre la fluorine (4) et la calcite (3).

D'après la notation conventionnelle, la dureté du cobalt est de 5,5, celle du nickel de 3,5, plus près de 5 pour le premier, plus près de 4 pour le second.

Point de fusion. — Le point de fusion du cobalt a été estimé à 1500° (22) et à 1800° (23), alors qu'il est, en réalité, voisin de 1530°. Une telle incertitude s'explique par l'imperfection des anciennes méthodes pyrométriques et aussi par ce fait que le cobalt fondu sans précautions fixe de l'oxygène et que l'oxyde est encore moins fusible que le métal; je l'ai plusieurs fois constaté.

Le point de fusion du nickel est, au contraire, exactement connu par les travaux plus récents de MM. Holborn et Wien, qui l'ont fixé à 1480° (24).

J'ai adopté pour instrument de mesure le couple thermo-électrique, pyromètre le plus convenable pour des mesures prises à l'abri de l'air, dans un espace restreint, le radiopyromètre de Féry, beaucoup plus avantageux pour des foyers vastes, homogènes et visibles, n'étant pas applicable au cas présent.

On sait que, pour déterminer le point de fusion d'un métal, le couple s'emploie de deux manières : l'une consiste à l'immerger, muni d'une gaine réfractaire, dans le bain métallique en voie de solidification; l'autre, à opérer la jonction des fils par un troisième fil court du métal à examiner, la fusion du métal entraînant la rupture du circuit.

Dans le premier cas, on note au galvanomètre l'équilibre momentané de l'aiguille et, dans le second, le point de rupture.

(22) Pictet, *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, 1879, p. 1317.
(23) Carnelley, *Bericht. deut. G.*, t. XII, 1879, p. 441.
(24) Holborn et Wien, *Wied. Ann.*, t. LVI, 1895, p. 361.

Il est difficile d'appliquer correctement la première méthode à des métaux aussi altérables que ceux-ci et, bien que MM. Holborn et Wien y soient parvenus pour le nickel, j'ai préféré suivre la méthode du fil, qui n'est pas moins précise.

Mode opératoire. — Un couple de platine-platine rhodié à 10 pour 100 de rhodium est relié à un millivoltmètre, puis étalonné par fusion d'un fil d'argent, d'un fil d'or, enfin du couple lui-même, en adoptant pour points de fusion de ces métaux les valeurs suivantes :

Ag.	Au.	Pt [25].
960°	1065°	1780°

Un petit fil de cobalt ou de nickel de 5^{mm} de long, découpé dans un lingot fondu, est monté à l'extrémité du couple, puis introduit dans la flamme large et homogène d'un chalumeau de Meker à gaz et air soufflé. Malgré l'ascension rapide de la température, le maximum se lit très nettement.

J'obtiens sensiblement les mêmes résultats en fondant au four de Fletcher, dans l'hydrogène, un lingot de chacun des métaux et en mesurant, avec le couple soudé, la température de la paroi du creuset, au moment où le métal se liquéfie.

A la fin des expériences, l'étalonnage du couple, vérifié de nouveau, a été reconnu invariable.

On peut objecter à la méthode du fil que les gaz du foyer altèrent la petite quantité de métal mise en expérience et qu'il se forme, en particulier, des hydrures. Il est possible, en effet, que le point extraordinairement bas trouvé par Heraeus pour le manganèse fondu dans l'hydrogène (1245°) tienne en partie à cette cause [26]. Mais elle me paraît ici bien négligeable en raison de la concordance

---

[25] Le Chatelier et Boudouard, *Mesure des températures élevées.*
[26] Heraeus, *Zeit. Elektroch.*, t. VIII, 1902, p. 185.

de mes deux procédés et de l'accord du résultat trouvé pour le nickel avec celui de MM. Holborn et Wien.

Huit mesures faites sur chaque métal m'ont donné des valeurs oscillant de 1460° à 1480° pour le nickel et de 1520° à 1540° pour le cobalt, soit en moyenne

Cobalt.	Nickel.
1530°	1470°

Chaleur spécifique. — D'après les expériences de M. Tilden, que j'ai plusieurs fois citées, les chaleurs spécifiques du cobalt et du nickel, prises entre 15° et 100°, ont pour valeurs respectives : 0,1030 et 0,1084.

Ces expériences s'étendaient aussi à l'aluminium, à l'argent et au platine purs. Elles avaient pour objet, non pas d'élucider un point de l'histoire de ces métaux, mais d'examiner la valeur de la règle, si souvent discutée, de Dulong et Petit. Le résultat en est que si l'on construit, pour chaque élément, la courbe des variations de la chaleur spécifique en fonction de la température, l'allure est absolument différente d'un élément à l'autre. Si l'on fait le produit du poids atomique par la chaleur spécifique au zéro absolu, évaluée par extrapolation de la courbe, le produit n'est pas une constante. Ainsi, même au zéro absolu, la règle de Dulong et Petit ne se vérifie pas en général.

Elle paraît cependant exacte pour le cobalt et le nickel, métaux à poids atomiques très voisins et dont les chaleurs spécifiques, déjà peu différentes à température ordinaire, vont en se rapprochant, à mesure que la température s'abaisse.

A titre de comparaison avec les expériences précédentes, j'ai pris les chaleurs spécifiques de mes métaux, dans l'intervalle de température 20°-100°, en opérant par la méthode des mélanges.

Mode opératoire. — Le corps pesé, chauffé dans une étuve jusqu'à température fixe, est plongé rapidement

dans un poids d'eau connu. dont on mesure l'échauffement.

C'est dans le passage du corps de l'étuve au calorimètre que réside la principale cause d'erreur de ce procédé assez peu sensible. Grâce à l'obligeance de M. Louguinine qui a bien voulu mettre à ma disposition, avec sa grande expérience des méthodes calorimétriques, le très bel outillage qu'il a établi ([27]), j'ai pu effectuer mes mesures avec une certaine précision.

L'appareil consiste en un calorimètre d'argent, d'une contenance de 200^g, muni d'un agitateur mécanique. L'étuve, à circulation de vapeur, montée sur un chariot, peut être amenée, sans interruption de chauffage, juste au-dessus du calorimètre. En outre, un déclanchement permet à la fois de démasquer l'orifice inférieur de l'étuve et de laisser tomber le corps, suspendu par une pince. Les lectures de températures sont faites à la lunette.

Outre la correction du refroidissement, indispensable pour de petits volumes de liquide et calculée par la méthode Regnault-Pfaundler, j'ai corrigé les thermomètres du déplacement de leurs points fixes et de la colonne émergente.

Enfin, mes échantillons pesant 16^g et 20^g environ pour le cobalt, 18^g et 21^g pour le nickel, m'ont donné les résultats suivants :

	Cobalt.	Nickel.	
0,104	0,1042	0,1080	0,108
	0,1048	0,1087	
	0,1041	0,1084	
	0,1044	0,1082	

Résistivité électrique. — Le seul résultat positif publié sur les constantes électriques du cobalt est dû à Matthiessen et Vogt ([28]). En opérant sur du cobalt fondu par Deville, ils ont obtenu, pour la conductibilité à 0°, le

([27]) Louguinine, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXVII, 1883, p. 398; *Bestimmung der Verbrennungswaerme,* Berlin, Friedlaender.

([28]) Matthiessen, et Vogt, *Ann. Pogg.*, t. CXVIII, 1863, p. 431.

nombre 17,22, comparativement à l'argent, pris égal à 100. Exprimé en unités C. G. S. et converti en résistivité, leur nombre équivaut à 9 microhms-cm.

Pour le nickel, la conductibilité, due aux mêmes auteurs, correspond à 12,6 microhms-cm.

En 1893, MM. Dewar et Fleming, opérant sur un ruban de nickel provenant de la dissociation du nickel-carbonyle, obtenaient le nombre 12,323 ([29]). Enfin, M. Fleming, s'étant aperçu sans doute de la carburation d'un tel métal, reprenait, en 1900, la résistivité d'un fil de nickel électrolytique et la fixait à 6,935 microhms-cm ([30]).

J'ai pris pour le cobalt deux lingots fondus au four de Fletcher, dans l'hydrogène, mais solidifiés après interruption de ce gaz, forgés, tournés, enfin recuits à 900°-1000° pendant 6 heures, dans l'hydrogène.

N'ayant pu obtenir pour le nickel un métal fondu et forgeable, j'ai allongé, en les martelant au rouge, deux lingots de mousse comprimée à la presse hydraulique, puis je les ai tournés et recuits dans l'hydrogène.

La mesure a été prise au pont double de Thomson, méthode assez classique pour que la description en soit inutile.

Résultats :

	Cobalt.		Nickel.	
	I.	II.	I.	II.
Longueur de la tige en cm (entre supports)	7,53	7,53	6,1	6,1
Section moyenne en cm^2	0,166	0,183	0,109	0,124
Résistance absolue à 0° en microhms	247	228	355	317
Résistivité à 0° en microhms-cm	5,44	5,54	6,34	6,44
	5,5		6,4	

Coefficient de température. — La résistance élec-

([29]) Dewar et Fleming, *Phil. Mag.*, t. XXXVI, 1893, p. 271.
([30]) Fleming, *Proc. Roy. Soc.*, t. LXVI, 1900, p. 50.

trique des métaux augmente avec la température, suivant une fonction linéaire qui s'exprime par la formule

$$R_t = R_0(1 + \alpha t)$$

d'où l'on déduit la valeur du coefficient de température : $\alpha = \frac{R_t - R_0}{R_0 t}$.

Seul, le fer s'écarte de cette règle, du moins en ce qui concerne la forme de la courbe, qui est nettement concave.

M. Knott, d'Édimbourg, a publié quelques expériences sans conclusion nette sur la variation de résistance en fonction de la température d'un cobalt renfermant 1,65 pour 100 d'impuretés (carbone, silicium, fer) ([31]).

Le coefficient de température du nickel est, au contraire, nettement fixé par M. Fleming à 0,00618 entre 0° et 20° ([30]).

J'ai procédé pour ma part en immergeant dans un bain d'huile de vaseline les barrettes précédemment décrites et mesurant leur résistance absolue à diverses températures, maintenues aussi constantes que possible pendant la durée de l'observation.

Cobalt.		*Nickel.*	
0°......	247 microhms	0°......	355 microhms
22°......	277 »	19°......	396 »
43°......	308 »	40°......	450 »
60°......	335 »	60°......	490 »
80°......	367 »	81°......	545 »

$\alpha^0_{22°} = 0,0055$	$\alpha^0_{22°} = 0,0061$
$\alpha^0_{80°} = 0,0060$	$\alpha^0_{81°} = 0,0066$

Charge de rupture. — Les charges de rupture du cobalt et du nickel carburés de Deville, déterminées par Wertheim, s'élevaient à 115^{kg} par millimètre carré pour l'un, 90^{kg} pour l'autre ([21]).

Dans un travail beaucoup plus récent, A. Le Chatelier estime à 55^{kg} la charge de rupture du nickel ([32]). J'ai ob-

([31]) Knott, *Proc. Soc. Edinburgh,* t. XVIII, 1891, p. 303.
([32]) A. Le Chatelier, *Génie civil,* t. XIX, 1891, p. 110.

tenu les nombres : 50^{kg} pour le cobalt, 42^{kg} pour le nickel.

On sait que les propriétés mécaniques des métaux sont profondément altérées par les moindres variations moléculaires. Or, les barrettes de cobalt employées à mes expériences étaient fondues, forgées, puis recuites dans l'hydrogène; celles de nickel étaient comprimées, forgées et recuites. Aussi de tels nombres doivent-ils être considérés comme des renseignements et non comme des constantes. L'allongement, mesuré approximativement, est beaucoup moindre pour le cobalt que pour le nickel, soit 5 centièmes pour l'un, 25 centièmes pour l'autre.

Je rappelle que les constantes mécaniques du fer industriel sont de 30^{kg} à 35^{kg} par millimètre carré, pour la charge de rupture, avec un allongement de 25 à 30 pour 100.

II. — Comparaison des propriétés physiques du cobalt et du nickel.

Le cobalt et le nickel sont, comme le fer, des métaux à modifications allotropiques. Or, le point de transformation révélé par la disparition du magnétisme étant situé, pour le cobalt, à 900° et, pour le nickel, à 340°, toutes mes mesures, sauf, bien entendu, le point de fusion, doivent être rapportées à la variété stable à froid.

Sous cette réserve, voici le résumé conparatif de mes données personnelles et des nombres antérieurs.

	Valeurs observées.		Données antérieures.		
	Cobalt.	Nickel.	Cobalt.	Nickel.	Unités
Densité à 15°...	8,8	8,8	7,96-9,5	8,3-9,2	Eau à 4° = 1.
Dureté.........	5,5	3,5	?	?	Éch. de Mohs.
Point de fusion.	1530°	1470°	1500°-1800°	1480°	
Chal. spécifique de 20° à 100°.	0,104	0,108	0,103	0,108	Eau à 15° = 1.
Résistivité électrique.......	5,5	6,4	9	6,9	Microhms-cm.
Coef^t de tempér. de 0° à 20°...	0,0055	0,0061	?	0,0061	
Charge de rupture.........	50	42	115	90-55	Kg par mm².

Il ressort de ce Tableau que les propriétés physiques du cobalt et du nickel ne sont pas moins voisines que leurs propriétés chimiques. Le cobalt est cependant un peu plus dur, plus tenace, plus réfractaire et enfin plus conducteur que le nickel.

TROISIÈME PARTIE.

Recherches sur les sels de sesquioxyde de cobalt.

Les sels de sesquioxyde de cobalt, désignés souvent sous le nom de sels cobaltiques, pour les distinguer des sels de protoxyde ou sels cobalteux, sont de deux sortes : les sels *normaux,* dans lesquels le cobalt et l'acide sont décelables par leurs réactifs usuels, les sels *complexes,* où le cobalt et l'acide sont, au contraire, dissimulés à leurs réactifs.

La première série, tout à fait embryonnaire, est limitée au sulfate cobaltique $(SO^4)^3Co^2, 18H^2O$ et à ses aluns. La seconde série est formée de combinaisons plus stables et plus anciennement connues. Cobalticyanures, cobaltinitrites, cobaltisulfites, cobaltioxalates alcalins ou métalliques, les *cobaltisels* sont le produit de la saturation, par une base, d'un acide complexe formé par copulation du cobalt et d'un acide simple.

Un même métal et un même acide peuvent s'unir en plusieurs proportions pour former ces acides complexes, chaque jour plus nombreux dans la chimie des métaux à sesquioxydes, et c'est ainsi que MM. Rosenheim et Koppel ont décrit trois types distincts de cobaltinitrites (19) :

$Co^2O^3.3Az^2O^3.2M^2O + x\,aq$ — sels bruns,

$Co^2O^3.4Az^2O^3.2M^2O + x\,aq$ — sels rouges,

$Co^2O^3.6Az^2O^3.3M^2O + x\,aq$ — sels jaunes.

Mais, en général, la stabilité des sels complexes de cobalt n'est pas assez grande pour qu'on puisse isoler leurs diverses variétés. Il existe un type principal, plus stable et commun à tous, qui seul est bien connu et qui répond à la formule générique : $Co^2X^{12}M^6$, aq, dans laquelle X peut être remplacé par CAz, AzO^2, $\frac{1}{2}SO^3$, $\frac{1}{2}CO^2O^4$.

Quant aux cobaltamines, elles n'entrent pas ici en ligne de compte. Bien que le cobalt y soit renfermé à l'état complexe et trivalent, il fait partie d'un radical basique, tandis que, dans les cobaltisels, il est incorporé à un radical acide.

Parmi les sels cobaltiques, j'ai spécialement étudié le sulfate et ses dérivés, puis les acétates et les oxalates.

CHAPITRE I.

SELS NORMAUX.

Sulfate cobaltique $(SO^4)^3Co^2 + 16$ ou $18H^2O$.

La préparation du sulfate cobaltique est due à Hugh Marshall ([33]). Le sulfate cobaltique s'obtient en oxydant par électrolyse une liqueur sulfurique froide de sulfate cobalteux, mais Marshall reconnaît lui-même que le succès de l'opération n'est pas toujours certain.

J'obtiens à coup sûr cette combinaison en opérant dans un excès des produits de décomposition du sel à préparer, principe dont j'ai déjà montré l'application, à propos de la préparation du cobaltinitrite de potassium et du chlorure purpuréocobaltique.

Préparation. — On fait une solution saturée froide de sulfate de cobalt heptahydraté dans l'acide sulfurique à 40 pour 100 de SO^4H^2, puis on l'introduit dans une capsule de platine servant d'anode. La cathode de platine étant immergée dans un vase poreux rempli du même

([33]) Marshall, *Journ. Chem. Soc.*, t. LIX, 1891, p. 760.

liquide, on électrolyse avec une densité de courant de 1 à 2 ampères par décimètre carré, puis on refroidit assez lentement pour ne pas déposer de sulfate cobalteux et de telle manière que la température finale du bain se maintienne vers 0°.

Au bout de quelques heures, l'espace anodique est rempli d'un magma cristallin bleu ciel, qui est essoré, d'abord à la trompe sur filtre de biscuit, puis sur des assiettes poreuses.

La masse cristalline très fine retient de l'acide sulfurique, qu'on élimine difficilement sans décomposer le sulfate cobaltique très altérable; j'y suis arrivé approximativement en triturant le produit essoré sur biscuit avec de l'acétone sèche.

Une opération menée sur un demi-litre de solution sulfurique saturée de sulfate cobalteux fournit, en 3 heures, 30g de sulfate cobaltique sec et les eaux, saturées à nouveau de sulfate cobalteux, repassent sans perte aucune à la préparation suivante.

Composition. — J'ai fait l'analyse d'une douzaine de préparations différentes sans obtenir des nombres tout à fait rigoureux. En voici les valeurs extrêmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(SO^4)^3Co^2.18H^2O$.	Calculé pour $(SO^4)^3Co^2.16H^2O$.
SO^4......	39,65 à 41,35	39,45	41,49
Co.......	14,30 à 16,80	16,16	17
H^2O......	42,85 à 46	44,38	41,49

Les résultats analytiques sont plutôt favorables à la formule à $18H^2O$, mais nous n'avons pas ici la ressource de suppléer par la comparaison au défaut de rigueur de l'analyse. En effet, même pour le sulfate beaucoup plus stable d'alumine, l'accord n'est pas établi entre la formule à 16mol et celle à 18mol d'eau.

Propriétés. — Le sulfate cobaltique est une poudre

très finement cristallisée, d'un beau bleu clair, décomposée immédiatement à 35° en oxygène et sulfate cobalteux rose. Suivant que le sel est plus ou moins débarrassé d'eau mère, la durée de sa conservation à froid varie de quelques heures à plusieurs jours au plus.

Il est soluble dans l'eau avec décomposition immédiate, mais se maintient quelques minutes en dissolution, à 0°, en présence d'acide sulfurique. Il oxyde immédiatement l'alcool, même à 0°, en le convertissant en aldéhyde.

Il s'unit aux sulfates alcalins pour former des aluns octaédriques, ce qui confirme sa nature de sulfate de sesquioxyde et ne permet pas de le confondre avec un persulfate cobalteux.

Sa formation offre ceci de remarquable qu'elle n'est pas accomplie par les oxydants chimiques, même les plus énergiques. L'action est nulle entre le sulfate cobalteux additionné d'acide sulfurique et les oxydants suivants : persulfate de baryum, permanganate de potasse, eau oxygénée, peroxyde de plomb ou de manganèse, oxygène ozonisé, mélange d'eau oxygénée et d'acide sulfurique concentré (réactif de Caro).

C'est d'ailleurs par ce même procédé d'oxydation électrolytique que MM. Barbieri et Calzolari sont parvenus tout récemment à isoler le fluorure cobaltique CoF^3 ([33 bis]).

Doubles décompositions du sulfate cobaltique. — L'examen des doubles décompositions entre le sulfate cobaltique et les sels alcalins ou barytiques de divers acides devait me mettre sur la voie des sels cobaltiques normaux isolables.

J'ai fait réagir rapidement, dans l'eau à 0°, le sulfate cobaltique sur les sels des acides fluorhydrique, chlorique,

---

([33 bis]) Barbieri et Calzolari, *Atti Lincei*, 5e série, t. XIV, 1, 1905, p. 464.

ortho-, pyro- et métaphosphorique, chromique, cyanhydrique, formique, acétique, oxalique et tartrique.

En général, les résultats ont été négatifs.

Le phosphate trisodique forme pourtant un précipité vert amorphe, mais qui ne peut être desséché sans décomposition, et l'oxalate de potassium donne un précipité cristallin vert, immédiatement détruit avec effervescence. Seul, l'acétate de soude ou de baryum donne une liqueur d'un vert stable; c'est ce qui m'a engagé à étudier les acétates cobaltiques, ainsi que je l'exposerai plus loin.

Aluns de cobalt.

Le sulfate cobaltique forme avec les sulfates alcalins des sels doubles qui sont de belles combinaisons bleues, cristallisées en petits octaèdres plus stables que le sulfate simple, et dont la composition plus rigoureuse ne laisse aucun doute sur leur caractère d'aluns.

H. Marshall avait préparé les aluns de potassium et d'ammonium ([33]); Howe et O'Neal ont obtenu depuis ceux de rubidium et de cæsium ([34]).

J'ai reproduit les aluns de potassium et de rubidium en mélangeant, en quantités équivalentes, des solutions sulfuriques glacées de sulfate alcalin et de sulfate cobaltique.

Les aluns, peu solubles, précipitent en cristaux qu'on essore et qu'on lave à l'acide acétique glacial, puis à l'acétone sèche.

Alun de potassium.

	Trouvé.	Calculé pour $(SO^4)^4Co^2K^2 + 24H^2O$.
SO^4	38,63	37,94
Co	11,41	11,66
H^2O	41	42,68

([34]) Howe et O'Neal, *Amer. Chem. Soc.*, t. XX, 1898, p. 759.

Alun de rubidium.

	Trouvé.	Calculé pour $(SO^4)^4Co^2Rb^2 + 24H^2O$.
SO^4	34,55	34,75
Co	10,78	10,68
Rb	15,44	15,46
H^2O	38,06	39,10

L'alun de rubidium, beaucoup moins soluble que l'alun de potassium, présente une composition beaucoup plus satisfaisante et se conserve mieux, quelquefois pendant plusieurs semaines.

Il possède, en outre, une propriété assez singulière.

Abandonné sur l'acide sulfurique, à pression ambiante, il se décompose entièrement à l'état de sel rose.

Séché dans le vide, il prend une couleur marron et ne subit aucune décomposition ultérieure, tant qu'il est maintenu dans le vide sec. Mais il suffit d'une courte exposition à l'air humide pour le réduire entièrement.

Il m'a été impossible d'établir la formule d'une combinaison aussi altérable; j'ai pu cependant constater, par dosage iodométrique de l'oxygène, que le cobalt y était exactement contenu à l'état de Co^3O^4.

Séléniate cobaltique.

Le séléniate cobaltique, inconnu jusqu'ici, s'obtient comme le sulfate, mais à température plus basse.

On dissout à saturation dans l'acide sélénique, à 40 pour 100 de SeO^4H^2, du séléniate cobalteux, cristallisé par évaporation à froid, dans le vide; on refroidit dans un mélange de glace et de sel afin d'éviter le dépôt ultérieur du sel cobalteux, puis la solution claire est électrolysée comme le sulfate, mais en refroidissant à — 10°.

Le magma cristallin, qui se dépose au bout de quelques

heures, est essoré sur des plaques poreuses, refroidies elles-mêmes à — 10°.

L'instabilité du séléniate est telle qu'il faut analyser immédiatement le sel sans essayer l'épuisement par les liquides organiques; les résultats sont naturellement approximatifs.

	Trouvé.		Calculé pour $(SeO^4)^3Co^2 + 18H^2O$.
Co.......	11,96	12,28	13,54
Se........	27,02	26,87	27,21
O........	1,33	1,50	1,84

CHAPITRE II.

SELS COMPLEXES.

Cobalticarbonates.

Lorsqu'on verse, dans une liqueur de bicarbonate de potassium, un mélange d'eau oxygénée et de chlorure de cobalt, il se fait un précipité et, si la concentration en bicarbonate est assez grande, une solution verte limpide.

Durrant ([35]), puis Mac Connel et Hanes ([36]) ont attribué cette réaction à la formation d'un sel alcalin de l'acide CoO^2. Job a montré depuis, en dosant l'oxygène par le pyrophosphate ferroso-sodique, que le degré d'oxydation du cobalt dans la liqueur limpide est juste égal à Co^2O^3 ([37]), et j'ai obtenu le même résultat en dosant l'oxygène actif par iodométrie.

La coloration verte est, à mon avis, l'indice de la formation de cobalticarbonates de potassium complexes, verts comme les cobaltiacétates, comme les cobaltioxalates. Mais ces combinaisons ne sont ni stables, ni cristal-

([35]) DURRANT, *Proc. Chem. Soc.*, t. II, 1896, p. 96.
([36]) MAC CONNEL et HANES, *Journ. Chem. Soc.*, t. LXXI, 1897, p. 584.
([37]) JOB, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XX, 1900, p. 205.

lisables et les précipités verts, isolés le plus rapidement possible, brunissent et donnent à l'analyse des résultats tout à fait discordants.

Cobaltiacétates.

Le sulfate cobaltique et l'acétate de baryum, réagissant en proportions équimoléculaires, donnent du sulfate de baryum et une liqueur verte, qui renferme un acétate cobaltique plus ou moins désoxydé.

D'autre part, l'acétate cobalteux est directement oxydable par l'oxygène électrolytique, par le chlore et par l'ozone, mais la dissolution dans l'acide acétique de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt donne une liqueur brun opaque et non pas verte.

OXYDATION ÉLECTROLYTIQUE DE L'ACÉTATE COBALTEUX. — Je suppose qu'on ait adopté pour mode de préparation l'oxydation par électrolyse, qui est le procédé le moins pénible. On voit le titre oxydant du liquide s'élever jusqu'au degré Co^2O^3 et ne plus le dépasser. Si l'on abandonne la liqueur à l'air libre, avec un excès d'acide acétique, elle perd de l'oxygène jusqu'à ce qu'elle renferme exactement Co^3O^4. Il se forme ensuite un sirop, dans lequel apparaît une cristallisation très confuse et non isolable, enfin, une poudre amorphe verte, dont l'hydratation varie avec l'état hygroscopique de l'air.

Mais, si l'on dessèche le produit dans le vide sur la chaux vive, jusqu'à poids invariable, ce qui demande une dizaine de jours, la composition devient assez constante et répond à la formule brute d'un acétate d'oxyde salin de cobalt.

Préparation. — 30^g d'acétate cobalteux avec 15^{cm^3} d'acide acétique cristallisable et 100^g d'eau sont placés dans un grand creuset de platine servant d'anode. La cathode en platine plonge dans un vase poreux rempli du

même liquide et dans ce bain très résistant passe un courant de 1 ampère pour une tension de 12 volts.

Après 4 ou 5 heures, la liqueur verte est évaporée dans le vide à froid, sur la chaux vive, jusqu'à ce que le résidu n'éprouve aucune perte de poids.

La matière verte, amorphe, soluble sans modification apparente dans l'eau et dans l'alcool, donne à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.			Calculé pour $Co^4(C^2H^3O^2)^{10}Co^2O+5H^2O$.
Co.......	33,30	33,61	33,92	33,71
$C^2H^3O^2$..	56,12	55,24	56,14	56,19
O actif...	2,94	2,89	2,92	3,05

Bien que le degré d'oxydation brut du cobalt renfermé dans ce composé soit égal à Co^3O^4, il me paraît peu vraisemblable que l'oxyde Co^3O^4, pas plus d'ailleurs que tout oxyde salin en général, forme de véritables sels.

A défaut de réactions décisives, je préfère le considérer, par analogie avec les cobaltioxalates, dont il possède la coloration verte, comme un cobaltiacétate complexe de protoxyde de cobalt, analogue au cobaltinitrite ([19]) et au cobalticyanure cobalteux ([38]).

Sa formation, accompagnée d'une condensation par perte d'eau et d'acide acétique, pourrait être symbolisée par le schéma suivant, auquel je n'attache pas la signification d'une formule de structure

$$\begin{array}{ccccc} Co^2 - & Co - & O & - Co - & Co^2 \\ ||||| & & & & ||||| \\ (C^2H^3O^2)^5 & & & & (C^2H^3O^2)^5 \end{array}$$

Ainsi, l'oxydation électrolytique de l'acétate de cobalt conduit à la formation passagère d'un acétate de sesquioxyde instable, qui se réduit spontanément à l'état d'un

([38]) Jackson et Comey, *Amer. Chem. J.*, t. XIX, 1897, p. 271.

cobaltiacétate de protoxyde de cobalt, dont la formule brute est celle d'un acétate d'oxyde salin.

OXYDATION DE L'ACÉTATE COBALTEUX PAR LE CHLORE. — Dans son Mémoire sur les cobaltamines, Fremy note incidemment que le chlore oxyde l'acétate de cobalt en formant un dérivé de l'oxyde Co^3O^4, dont il ne donne ni l'analyse, ni la description ([39]).

Une solution concentrée d'acétate cobalteux passe en effet du rouge au vert, sous l'action du chlore, puis abandonne par évaporation spontanée des paillettes cristallines, noires par réflexion, vertes par transparence. C'est une combinaison de chlorure de cobalt avec le cobaltiacétate cobalteux.

L'acétate de nickel n'est aucunement modifié sous l'influence du chlore.

Préparation. — Dans une partie d'acide acétique à 5 pour 100, on fait passer un courant lent de chlore, puis on verse peu à peu une demi-partie d'acétate de cobalt en poudre impalpable. On filtre, on sature à nouveau de chlore et l'on évapore à l'air libre à 20°.

Après cristallisation, l'eau mère est décantée, puis les cristaux sont étendus sur plaque poreuse. La plus grande partie de ce corps très soluble reste dans l'eau mère riche en chlorure et cristallise confusément. Aussi le rendement en cristaux nets ne dépasse-t-il pas 20g pour 100g d'acétate cobalteux.

J'obtiens encore ce composé d'une autre manière, en dissolvant dans l'acide acétique l'acétate amorphe obtenu par électrolyse et dessiccation, puis en l'additionnant de moitié de son poids de chlorure de cobalt cristallisé. Par évaporation il se forme des cristaux identiques aux précédents.

([39]) FREMY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXXV, 1852, p. 294.

Composition. — La formule la plus conforme aux analyses de ce composé est la suivante

$$[Co^2(C^2H^3O^2)^4Co]^4CoCl^2 + 40H^2O.$$

	I.	II.	III.	Calculé.
Co...........	30,51	30,36	30,42	30,65
$C^2H^3O^2$......	38,87	37,64	38,12	37,72
Cl...........	2,73	3,15	3,23	2,83
O actif.......	2,40	2,42	2,35	2,55 pour $(Co^2O^3)^4$

Les échantillons I et II résultent de l'action directe du chlore, l'échantillon III, de l'addition du chlorure de cobalt à l'acétate amorphe.

Propriétés. — Le cobaltiacétate chloré de cobalt est une substance vert foncé, très soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'acide acétique, à peu près insoluble dans l'éther et l'acétone et qui ne peut cristalliser qu'au sein de ses eaux mères, c'est-à-dire en présence d'un excès de chlorure de cobalt.

Ses dissolutions aqueuses sont vertes et neutres au tournesol; elles donnent avec les nitrates d'argent et de protoxyde de mercure des précipités blancs de chlorure d'argent et de chlorure mercureux, tandis que la liqueur filtrée reste verte. Soumises à l'ébullition, elles perdent de l'acide acétique et prennent une coloration brune intense, sans se réduire ni précipiter, même par l'acétate de soude. Par contre, le sulfate d'ammoniaque précipite ces solutions brunes modifiées, comme il précipite l'acétate ferrique de Péan de Saint-Gilles.

Les alcalis bouillants détruisent l'acétate chloré avec précipitation d'hydrate de peroxyde. Mais, lorsqu'on ajoute de la potasse décinormale aux solutions aqueuses froides, on constate qu'il faut, suivant la concentration du liquide, 8^{mol} à 10^{mol} d'alcali pour obtenir un commencement de précipitation.

Dans une communication antérieure ([40]), j'avais, pour cette raison, envisagé comme un acide ce corps singulier. Il me paraît plus exact, en raison de la neutralité de ses dissolutions aqueuses, de le considérer comme un cobaltiacétate de protoxyde de cobalt, cristallisé avec 1^{mol} de chlorure de cobalt, de même que le cobalticyanure de baryum donne, mieux définie et cristallisée, la combinaison $Co^2(CAz)^{12}Ba^3.BaCl^2+16H^2O$ ([41]), de même aussi que le cobaltinitrite cobalteux cristallise avec 1^{mol} de nitrate de cobalt, pour donner le composé

$$Co^2(AzO^2)^6Co^2+CoAz^2O^6+14H^2O\ (^{19}).$$

D'ailleurs, l'acétate amorphe obtenu par électrolyse cristallise par addition d'autres chlorures, tels que ceux de potassium, de baryum, de magnésium, de zinc et de nickel. Il se forme des prismes verts, microscopiques, difficilement isolables à l'état de pureté.

J'ai pu néanmoins analyser la combinaison de nickel, et constater que ce métal ne s'ajoute pas seulement à l'état de chlorure, mais qu'il déplace, dans le cobaltiacétate, une partie du cobalt basique, pour former le composé

$$[Co^4(C^2H^3O^2)^8NiCo]^2NiCl^2+40H^2O,$$

analogue au précédent

$$[Co^4(C^2H^3O^2)^8Co^2]^2CoCl^2+40H^2O.$$

	Trouvé.	Calculé pour $[Co^4(C^2O^3O^2)^8NiCo]^2NiCl^2+40H^2O$.
Co	22,93	23,60
Ni	7,52	7,64
$C^2H^3O^2$	38,13	37,76
Cl	3,10	2,84
O actif	2,38	2,88

([40]) Copaux, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 373.
([41]) Weselsky, *Sitz. Akad. Wien.*, t. LX, 1869, p. 261.

Oxydation de l'acétate manganeux par le chlore. — L'action intéressante mais complexe du chlore sur l'acétate cobalteux m'a conduit à examiner celle du même réactif sur l'acétate manganeux. Le résultat est net, mais il n'apporte à la réaction précédente qu'un faible élément de comparaison; il se forme simplement de l'acétate manganique, exempt de chlore.

On sait depuis longtemps que les sels de manganèse, en liqueur acétique, sont oxydés par le chlore et le brome et précipitent à l'ébullition de l'hydrate de bioxyde ou plus exactement, ainsi que M. Gorgeu l'a montré, des manganites hydratés de protoxyde de manganèse ([42]). C'est le résultat d'une dissociation de l'acétate manganique, sous l'influence de l'eau et de la chaleur, car j'ai constaté qu'en liqueur froide et concentrée, l'oxydation s'arrête à l'acétate de sesquioxyde de manganèse.

Préparation. — Une solution aqueuse à 40 pour 100 d'acétate de protoxyde de manganèse est saturée par un courant de chlore. Le liquide passe d'une coloration rose faible au brun acajou très intense. Lorqu'on l'additionne de 2^{vol} d'acide acétique glacial, il dépose, après quelques heures, de fins cristaux de couleur cannelle, qui constituent, avec un rendement de 65 pour 100 du nombre calculé, l'acétate manganique $Mn(C^2H^3O^2)^3 + 2H^2O$.

	Trouvé.	Calculé.
Mn	20,67	20,52
$C^2H^3O^2$	65,89	66,04
O actif	2,96	2,98

Le même sel avait été préparé par Christensen en dissolvant l'hydrate de sesquioxyde de manganèse dans l'acide acétique ou en faisant réagir, sur une solution acétique d'acétate manganeux, une quantité calculée de permanganate de potassium ([43]).

([42]) Gorgeu, *Bull. Soc. Chim.*, t. I, 1889, p. 605.
([43]) Christensen, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XXVII, 1901, p. 321.

Ainsi, le chlore agit sur l'acétate manganeux beaucoup plus simplement que sur l'acétate cobalteux ; il le transforme en acétate de sesquioxyde de manganèse.

Analyse des acétates. — L'analyse des acétates comporte deux difficultés qui ne peuvent être passées sous silence : le dosage du chlore dans les acétates chlorés et celui de l'acide acétique dans tous les acétates.

Dosage du chlore. — La précipitation directe par le nitrate d'argent de la solution d'acétate chloré donne un chlorure d'argent impur, entraînant un peu de cobalt.

Il est préférable de précipiter la liqueur chaude par une lessive de potasse pure, de filtrer l'oxyde, de le laver avec une solution de nitrate de potasse pour éviter le passage du précipité au travers du filtre, enfin de précipiter par le nitrate d'argent la liqueur rendue nitrique.

Dosage de l'acide acétique. — La combustion de ces corps, si elle eût été complète, m'aurait permis de doser le carbone, donc, l'acide acétique, et, par déduction, l'eau de combinaison. Mais, même par combustion avec le bichromate de potassium, on n'obtient que des nombres inconstants.

J'ai donc opéré en déplacant l'acide acétique par distillation avec l'acide phosphorique et titrage acidimétrique d'une partie aliquote du liquide distillé.

Les acétates chlorés exigent une précaution complémentaire.

En effet, l'acide chlorhydrique, libéré par l'acide phosphorique, est oxydé aux dépens du peroxyde de cobalt avec dégagement de composés oxygénés du chlore, d'où perte en chlore. Il faut réduire au préalable par quelques gouttes d'une solution phosphorique de fer métallique, puis distiller : une partie de l'acide chlorhydrique passe avec la totalité de l'acide acétique. Sur une fraction du liquide, l'acidité totale est titrée par un alcali ; sur l'autre, l'acide chlorhydrique est déterminé à l'état

de chlorure d'argent; la différence représente l'acide acétique.

Dosage de l'oxygène. — Dans la solution d'acétate, additionnée d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique, l'iode déplacé par l'oxygène est titré par l'hyposulfite de soude.

Cobaltioxalates.

L'hydrate de sesquioxyde de cobalt, fraîchement précipité par l'hypochlorite de soude, se dissout dans l'acide oxalique en donnant un liquide vert, qui se décolore par simple abandon et dépose de l'oxalate rose de protoxyde de cobalt.

De cette réaction, trouvée par Winkelblech en 1835, Kehrmann, le premier, a montré la cause en isolant, en 1886, le cobaltioxalate de potassium. Lorsqu'on dissout en effet l'hydrate cobaltique, non plus dans l'acide oxalique, mais dans l'oxalate acide de potassium, la liqueur verte est stable et cristallisable; on recueille le sel de potassium d'un acide cobaltioxalique complexe, où l'acide oxalique n'est plus précipitable par le chlorure de calcium ([44; 45]).

Le même sel résulte encore de l'oxydation de l'oxalate double cobaltopotassique par l'oxygène électrolytique, les hypochlorites alcalins, l'eau oxygénée, les peroxydes métalliques additionnés d'acide acétique ou oxalique ([46], [47], [48]).

En somme, avant les recherches que je vais décrire, il avait été isolé trois cobaltioxalates alcalins, auxquels leurs

---

(44) Winkelblech, *Ann. Liebig,* t. XIII, 1835, p. 148.

(45) Kehrmann, *Bericht.,* t. XIX, 1886, p. 3101.

(46) Marshall, *Journ. Chem. Soc.,* t. LIX, 1891, p. 760.

(47) Kehrmann et Pickersgill, *Zeit. anorg. Chem.,* t. IV, 1893, p. 133.

(48) Sœrensen, *Zeit. anorg. Chem.,* t. XI, 1895, p. 1; *Studier over Koboltidoxalater,* Copenhague, 1899.

auteurs attribuaient pour formules

$$Co^2(C^2O^4)^6K^6 + 6H^2O \quad (^{45}),$$
$$Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^6 + 6H^2O \quad (^{46,\,48}),$$
$$Co^2(C^2O^4)^6K^2Na^4 + 8H^2O \quad (^{47}).$$

La première et la troisième formules sont inexactes, quant à l'hydratation.

Préparation. — De tous les oxydants, le plus avantageux, proposé par Sœrensen, est le mélange de bioxyde de plomb et d'acide acétique ([48]).

On ajoute au chlorure de cobalt une liqueur saturée d'oxalate alcalin, en excès suffisant pour redissoudre à l'ébullition l'oxalate cobalteux précipité d'abord, puis on refroidit vers 40°. On verse les quantités d'oxyde pur et d'acide acétique requises par la réaction suivante :

$$\begin{aligned} &2CoCl^2 + 7C^2O^4M^2 + PbO^2 + 4C^2H^4O^2 + aq \\ &\quad = Co^2(C^2O^4)^6M^6aq + 4NaCl + 4C^2H^3O^2Na + C^2O^4Pb. \end{aligned}$$

Enfin, on agite violemment et l'on filtre.

La liqueur vert bleuâtre est précipitée par l'alcool; le produit est redissous dans l'eau et purifié par recristallisation sur l'acide sulfurique et de préférence dans le vide.

C'est ainsi que j'ai préparé la série suivante :

$$\begin{aligned} Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^6 &+ 6H^2O, \\ Co^2(C^2O^4)^6K^6 &+ 7H^2O, \\ Co^2(C^2O^4)^6Rb^6 &+ 8H^2O, \\ Co^2(C^2O^4)^6Na^6 &+ 10H^2O, \\ Co^2(C^2O^4)^6Li^6 &+ 12H^2O, \\ Co^2(C^2O^4)^{24}K^5Na^{19} &+ 32H^2O, \\ Co^2(C^2O^4)^6Rb^3Na^3 &+ 5H^2O, \\ Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^3Na^3 &+ 7H^2O. \end{aligned}$$

Sel d'ammonium $Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^6 + 6H^2O$. — Le cobaltioxalate d'ammonium est un sel vert foncé, comme tous ses congénères, et facile à préparer, en raison

de chlorure d'argent; la différence représente l'acide acétique.

Dosage de l'oxygène. — Dans la solution d'acétate, additionnée d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique, l'iode déplacé par l'oxygène est titré par l'hyposulfite de soude.

Cobaltioxalates.

L'hydrate de sesquioxyde de cobalt, fraîchement précipité par l'hypochlorite de soude, se dissout dans l'acide oxalique en donnant un liquide vert, qui se décolore par simple abandon et dépose de l'oxalate rose de protoxyde de cobalt.

De cette réaction, trouvée par Winkelblech en 1835, Kehrmann, le premier, a montré la cause en isolant, en 1886, le cobaltioxalate de potassium. Lorsqu'on dissout en effet l'hydrate cobaltique, non plus dans l'acide oxalique, mais dans l'oxalate acide de potassium, la liqueur verte est stable et cristallisable; on recueille le sel de potassium d'un acide cobaltioxalique complexe, où l'acide oxalique n'est plus précipitable par le chlorure de calcium ([44], [45]).

Le même sel résulte encore de l'oxydation de l'oxalate double cobaltopotassique par l'oxygène électrolytique, les hypochlorites alcalins, l'eau oxygénée, les peroxydes métalliques additionnés d'acide acétique ou oxalique ([46], [47], [48]).

En somme, avant les recherches que je vais décrire, il avait été isolé trois cobaltioxalates alcalins, auxquels leurs

---

([44]) Winkelblech, *Ann. Liebig*, t. XIII, 1835, p. 148.

([45]) Kehrmann, *Bericht.*, t. XIX, 1886, p. 3101.

([46]) Marshall, *Journ. Chem. Soc.*, t. LIX, 1891, p. 760.

([47]) Kehrmann et Pickersgill, *Zeit. anorg. Chem.*, t. IV, 1893, p. 133.

([48]) Sœrensen, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XI, 1895, p. 1; *Studier over Koboltidoxalater*, Copenhague, 1899.

auteurs attribuaient pour formules

$$Co^2(C^2O^4)^6K^6 + 6H^2O$$ [45],

$$Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^6 + 6H^2O$$ [46, 48],

$$Co^2(C^2O^4)^6K^2Na^4 + 8H^2O$$ [47].

La première et la troisième formules sont inexactes, quant à l'hydratation.

Préparation. — De tous les oxydants, le plus avantageux, proposé par Sœrensen, est le mélange de bioxyde de plomb et d'acide acétique [48].

On ajoute au chlorure de cobalt une liqueur saturée d'oxalate alcalin, en excès suffisant pour redissoudre à l'ébullition l'oxalate cobalteux précipité d'abord, puis on refroidit vers 40°. On verse les quantités d'oxyde pur et d'acide acétique requises par la réaction suivante :

$$2CoCl^2 + 7C^2O^4M^2 + PbO^2 + 4C^2H^4O^2 + aq$$
$$= Co^2(C^2O^4)^6M^6aq + 4NaCl + 4C^2H^3O^2Na + C^2O^4Pb.$$

Enfin, on agite violemment et l'on filtre.

La liqueur vert bleuâtre est précipitée par l'alcool; le produit est redissous dans l'eau et purifié par recristallisation sur l'acide sulfurique et de préférence dans le vide.

C'est ainsi que j'ai préparé la série suivante :

$$Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^6 + 6H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6K^6 + 7H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Rb^6 + 8H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Na^6 + 10H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Li^6 + 12H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^{24}K^5Na^{19} + 32H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Rb^3Na^3 + 5H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^3Na^3 + 7H^2O.$$

Sel d'ammonium $Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^6 + 6H^2O$. — Le cobaltioxalate d'ammonium est un sel vert foncé, comme tous ses congénères, et facile à préparer, en raison

de chlorure d'argent; la différence représente l'acide acétique.

Dosage de l'oxygène. — Dans la solution d'acétate, additionnée d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique, l'iode déplacé par l'oxygène est titré par l'hyposulfite de soude.

Cobaltioxalates.

L'hydrate de sesquioxyde de cobalt, fraîchement précipité par l'hypochlorite de soude, se dissout dans l'acide oxalique en donnant un liquide vert, qui se décolore par simple abandon et dépose de l'oxalate rose de protoxyde de cobalt.

De cette réaction, trouvée par Winkelblech en 1835, Kehrmann, le premier, a montré la cause en isolant, en 1886, le cobaltioxalate de potassium. Lorsqu'on dissout en effet l'hydrate cobaltique, non plus dans l'acide oxalique, mais dans l'oxalate acide de potassium, la liqueur verte est stable et cristallisable; on recueille le sel de potassium d'un acide cobaltioxalique complexe, où l'acide oxalique n'est plus précipitable par le chlorure de calcium ([44], [45]).

Le même sel résulte encore de l'oxydation de l'oxalate double cobaltopotassique par l'oxygène électrolytique, les hypochlorites alcalins, l'eau oxygénée, les peroxydes métalliques additionnés d'acide acétique ou oxalique ([46], [47], [48]).

En somme, avant les recherches que je vais décrire, il avait été isolé trois cobaltioxalates alcalins, auxquels leurs

(44) Winkelblech, *Ann. Liebig*, t. XIII, 1835, p. 148.
(45) Kehrmann, *Bericht.*, t. XIX, 1886, p. 3101.
(46) Marshall, *Journ. Chem. Soc.*, t. LIX, 1891, p. 760.
(47) Kehrmann et Pickersgill, *Zeit. anorg. Chem.*, t. IV, 1893, p. 133.
(48) Sœrensen, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XI, 1895, p. 1; *Studier over Koboltidoxalater*, Copenhague, 1899.

auteurs attribuaient pour formules

$$Co^2(C^2O^4)^6K^6 + 6H^2O \ (^{45}),$$
$$Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^6 + 6H^2O \ (^{46,\,48}),$$
$$Co^2(C^2O^4)^6K^2Na^4 + 8H^2O \ (^{47}).$$

La première et la troisième formules sont inexactes, quant à l'hydratation.

Préparation. — De tous les oxydants, le plus avantageux, proposé par Sœrensen, est le mélange de bioxyde de plomb et d'acide acétique [48].

On ajoute au chlorure de cobalt une liqueur saturée d'oxalate alcalin, en excès suffisant pour redissoudre à l'ébullition l'oxalate cobalteux précipité d'abord, puis on refroidit vers 40°. On verse les quantités d'oxyde pur et d'acide acétique requises par la réaction suivante :

$$2\,CoCl^2 + 7\,C^2O^4M^2 + PbO^2 + 4\,C^2H^4O^2 + aq$$
$$= Co^2(C^2O^4)^6M^6aq + 4\,NaCl + 4\,C^2H^3O^2Na + C^2O^4Pb.$$

Enfin, on agite violemment et l'on filtre.

La liqueur vert bleuâtre est précipitée par l'alcool; le produit est redissous dans l'eau et purifié par recristallisation sur l'acide sulfurique et de préférence dans le vide.

C'est ainsi que j'ai préparé la série suivante :

$$Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^6 + 6H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6K^6 + 7H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Rb^6 + 8H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Na^6 + 10H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Li^6 + 12H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^{24}K^5Na^{19} + 32H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Rb^3Na^3 + 5H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^3Na^3 + 7H^2O.$$

Sel d'ammonium $Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^6 + 6H^2O$. — Le cobaltioxalate d'ammonium est un sel vert foncé, comme tous ses congénères, et facile à préparer, en raison

de chlorure d'argent; la différence représente l'acide acétique.

Dosage de l'oxygène. — Dans la solution d'acétate, additionnée d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique, l'iode déplacé par l'oxygène est titré par l'hyposulfite de soude.

Cobaltioxalates.

L'hydrate de sesquioxyde de cobalt, fraîchement précipité par l'hypochlorite de soude, se dissout dans l'acide oxalique en donnant un liquide vert, qui se décolore par simple abandon et dépose de l'oxalate rose de protoxyde de cobalt.

De cette réaction, trouvée par Winkelblech en 1835, Kehrmann, le premier, a montré la cause en isolant, en 1886, le cobaltioxalate de potassium. Lorsqu'on dissout en effet l'hydrate cobaltique, non plus dans l'acide oxalique, mais dans l'oxalate acide de potassium, la liqueur verte est stable et cristallisable; on recueille le sel de potassium d'un acide cobaltioxalique complexe, où l'acide oxalique n'est plus précipitable par le chlorure de calcium ([44, 45]).

Le même sel résulte encore de l'oxydation de l'oxalate double cobaltopotassique par l'oxygène électrolytique, les hypochlorites alcalins, l'eau oxygénée, les peroxydes métalliques additionnés d'acide acétique ou oxalique ([46], [47], [48]).

En somme, avant les recherches que je vais décrire, il avait été isolé trois cobaltioxalates alcalins, auxquels leurs

---

([44]) WINKELBLECH, *Ann. Liebig*, t. XIII, 1835, p. 148.
([45]) KEHRMANN, *Bericht.*, t. XIX, 1886, p. 3101.
([46]) MARSHALL, *Journ. Chem. Soc.*, t. LIX, 1891, p. 760.
([47]) KEHRMANN et PICKERSGILL, *Zeit. anorg. Chem.*, t. IV, 1893, p. 133.
([48]) SŒRENSEN, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XI, 1895, p. 1; *Studier over Koboltidoxalater*, Copenhague, 1899.

auteurs attribuaient pour formules

$$Co^2(C^2O^4)^6K^6 + 6H^2O \quad (^{45}),$$
$$Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^6 + 6H^2O \quad (^{46,\,48}),$$
$$Co^2(C^2O^4)^6K^2Na^4 + 8H^2O \quad (^{47}).$$

La première et la troisième formules sont inexactes, quant à l'hydratation.

Préparation. — De tous les oxydants, le plus avantageux, proposé par Sœrensen, est le mélange de bioxyde de plomb et d'acide acétique ([48]).

On ajoute au chlorure de cobalt une liqueur saturée d'oxalate alcalin, en excès suffisant pour redissoudre à l'ébullition l'oxalate cobalteux précipité d'abord, puis on refroidit vers 40°. On verse les quantités d'oxyde pur et d'acide acétique requises par la réaction suivante :

$$2CoCl^2 + 7C^2O^4M^2 + PbO^2 + 4C^2H^4O^2 + aq$$
$$= Co^2(C^2O^4)^6M^6aq + 4NaCl + 4C^2H^3O^2Na + C^2O^4Pb.$$

Enfin, on agite violemment et l'on filtre.

La liqueur vert bleuâtre est précipitée par l'alcool; le produit est redissous dans l'eau et purifié par recristallisation sur l'acide sulfurique et de préférence dans le vide.

C'est ainsi que j'ai préparé la série suivante :

$$Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^6 + 6H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6K^6 + 7H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Rb^6 + 8H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Na^6 + 10H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Li^6 + 12H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^{24}K^5Na^{19} + 32H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Rb^3Na^3 + 5H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^3Na^3 + 7H^2O.$$

Sel d'ammonium $Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^6 + 6H^2O$. — Le cobaltioxalate d'ammonium est un sel vert foncé, comme tous ses congénères, et facile à préparer, en raison

de chlorure d'argent; la différence représente l'acide acétique.

Dosage de l'oxygène. — Dans la solution d'acétate, additionnée d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique, l'iode déplacé par l'oxygène est titré par l'hyposulfite de soude.

Cobaltioxalates.

L'hydrate de sesquioxyde de cobalt, fraîchement précipité par l'hypochlorite de soude, se dissout dans l'acide oxalique en donnant un liquide vert, qui se décolore par simple abandon et dépose de l'oxalate rose de protoxyde de cobalt.

De cette réaction, trouvée par Winkelblech en 1835, Kehrmann, le premier, a montré la cause en isolant, en 1886, le cobaltioxalate de potassium. Lorsqu'on dissout en effet l'hydrate cobaltique, non plus dans l'acide oxalique, mais dans l'oxalate acide de potassium, la liqueur verte est stable et cristallisable; on recueille le sel de potassium d'un acide cobaltioxalique complexe, où l'acide oxalique n'est plus précipitable par le chlorure de calcium ([44, 45]).

Le même sel résulte encore de l'oxydation de l'oxalate double cobaltopotassique par l'oxygène électrolytique, les hypochlorites alcalins, l'eau oxygénée, les peroxydes métalliques additionnés d'acide acétique ou oxalique ([46], [47], [48]).

En somme, avant les recherches que je vais décrire, il avait été isolé trois cobaltioxalates alcalins, auxquels leurs

---

([44]) Winkelblech, *Ann. Liebig,* t. XIII, 1835, p. 148.
([45]) Kehrmann, *Bericht.,* t. XIX, 1886, p. 3101.
([46]) Marshall, *Journ. Chem. Soc.,* t. LIX, 1891, p. 760.
([47]) Kehrmann et Pickersgill, *Zeit. anorg. Chem.,* t. IV, 1893, p. 133.
([48]) Sœrensen, *Zeit. anorg. Chem.,* t. XI, 1895, p. 1; *Studier over Koboltidoxalater,* Copenhague, 1899.

auteurs attribuaient pour formules

$$Co^2(C^2O^4)^6K^6 + 6H^2O \ (^{45}),$$
$$Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^6 + 6H^2O \ (^{46,\,48}),$$
$$Co^2(C^2O^4)^6K^2Na^4 + 8H^2O \ (^{47}).$$

La première et la troisième formules sont inexactes, quant à l'hydratation.

Préparation. — De tous les oxydants, le plus avantageux, proposé par Sœrensen, est le mélange de bioxyde de plomb et d'acide acétique ([48]).

On ajoute au chlorure de cobalt une liqueur saturée d'oxalate alcalin, en excès suffisant pour redissoudre à l'ébullition l'oxalate cobalteux précipité d'abord, puis on refroidit vers 40°. On verse les quantités d'oxyde pur et d'acide acétique requises par la réaction suivante :

$$2\,CoCl^2 + 7\,C^2O^4M^2 + PbO^2 + 4\,C^2H^4O^2 + aq$$
$$= Co^2(C^2O^4)^6M^6\,aq + 4\,NaCl + 4\,C^2H^3O^2.Na + C^2O^4Pb.$$

Enfin, on agite violemment et l'on filtre.

La liqueur vert bleuâtre est précipitée par l'alcool; le produit est redissous dans l'eau et purifié par recristallisation sur l'acide sulfurique et de préférence dans le vide.

C'est ainsi que j'ai préparé la série suivante :

$$Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^6 + 6H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6K^6 + 7H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Rb^6 + 8H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Na^6 + 10H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Li^6 + 12H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^{24}K^5Na^{19} + 32H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Rb^3Na^3 + 5H^2O,$$
$$Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^3Na^3 + 7H^2O.$$

Sel d'ammonium $Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^6 + 6H^2O$. — Le cobaltioxalate d'ammonium est un sel vert foncé, comme tous ses congénères, et facile à préparer, en raison

de la solubilité de l'oxalate cobalto-ammonique. Très soluble dans l'eau, il est reprécipité par l'alcool, mais incomplètement, à l'état de gouttes huileuses qui se concrètent par refroidissement. Il appartient au système clinorhombique.

	Co.	C^2O^4.	AzH^4.	H^2O.
Trouvé.......	13,83	61,23	12,41	12,23
Calculé......	13,68	61,25	12,53	12,53

Sel de potassium $Co^2(C^2O^4)^6K^6 + 7H^2O$. — La grande solubilité de l'oxalate de potassium dans l'eau favorise la formation de ce sel qui, de tous les cobaltioxalates, est le plus facile à obtenir. Il appartient au système triclinique, renferme $7H^2O$ et non pas 6, comme on l'a toujours écrit, mais il retient son eau très énergiquement et ne l'abandonne qu'au rouge.

	Co.	C^2O^4.	K.	H^2O.
Trouvé.......	11,61	52,55	23,10	12,41
Calculé......	11,72	52,48	23,26	12,52

Sel de rubidium $Co^2(C^2O^4)^6Rb^6 + 8H^2O$. — Aussi facile à obtenir que le précédent, cristallisable en gros prismes de 1^{cm} de côté, le sel de rubidium est orthorhombique.

	Co.	C^2O^4.	Rb.	H^2.
Trouvé.......	9,34	40,53	39,26	11,13
Calculé.......	9,06	40,54	39,34	11,05

Sel de sodium $Co^2(C^2O^4)^6Na^6 + 10H^2O$. — La présence du grand volume d'eau nécessaire à la dissolution de l'oxalate peu soluble de soude nuit à l'oxydation de l'oxalate cobaltosodique. Aussi le cobaltioxalate de sodium est-il assez difficile à préparer. Une fois obtenu, c'est un sel stable et très soluble, clinorhombique, abandonnant son eau bien plus facilement que le sel de potassium.

	CO.	C^2O^4.	Na.	H^2O.
Trouvé.........	12,30	54,72	14,20	18,61
Calculé.........	12,24	54,77	14,31	18,67

Sel de lithium $Co^2(C^2O^4)^6Li^6 + 12H^2O$. — Les difficultés sont encore plus grandes dans la préparation du cobaltioxalate de lithium et je n'ai pu obtenir qu'une fois des cristaux suffisamment purs et volumineux de ce sel triclinique, très soluble :

	C^2O^4.	H^2O.
Trouvé..................	58,04	24,30
Calculé..................	58,39	23,88

Sel double de potassium et sodium

$$Co^8(C^2O^4)^{24}K^5Na^{19} + 32H^2O.$$

— On mélange, en dissolution, une partie de cobaltioxalate de potassium et trois parties de sel de sodium. Après précipitation par l'alcool, le produit, redissous dans l'eau, cristallise, par concentration, en trapézoèdres pseudocubiques, d'un aspect très particulier. Le rapport assez singulier des métaux alcalins est cependant le seul qui réponde aux résultats analytiques :

	Co.	C^2O^4.	K.	Na.	H^2O.
Trouvé.......	12,50	56,09	5,05	11,66	15,15
Calculé.......	12,47	55,69	5,14	11,52	15,18

Sel double de rubidium et sodium

$$Co^2(C^2O^4)^6Rb^3Na^3 + 5H^2O.$$

— Un mélange des sels simples, évaporé dans le vide, abandonne le sel double en gros cristaux clinorhombiques :

	Co.	C^2O^4.	Rb.	Na.	H^2O.
Trouvé....	11,41	49,94	24,18	6,28	8,64
Calculé....	11,12	49,75	24,14	6,50	8,48

Sel double d'ammonium et sodium

$$Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^3Na^3 + 7H^2O.$$

— Cristaux clinorhombiques, obtenus de la même façon

que les précédents :

	Co.	C^2O^4.	AzH^4.	Na.	H^2O.
Trouvé....	13,34	58,84	5,77	7,55	13,97
Calculé....	13,18	58,99	6,03	7,71	14,08

Analyse des cobaltioxalates. — Cobalt. Le cobalt est dosé dans ces sels par électrolyse directe de la solution additionnée d'oxalate d'ammoniaque.

Acide oxalique. Le sel étant décomposé par la potasse bouillante il reste de l'oxyde insoluble qu'on jette sur filtre et qu'on lave avec une solution de sulfate de potasse ; enfin, l'acide oxalique contenu dans les eaux est déplacé par l'acide sulfurique et titré par le permanganate de potassium.

Alcalis. L'ammoniac se dose par distillation et titrage. Pour le potassium et le rubidium, la matière est d'abord convertie par calcination en un mélange d'oxyde de cobalt et de carbonates alcalins. On reprend le résidu par l'acide chlorhydrique et l'on précipite par le chlorure de platine. Dans le cas du sodium, après les mêmes préliminaires, le cobalt est éliminé par le sulfhydrate incolore et le sodium est pesé à l'état de sulfate.

Eau. Pour comparer les oxalates complexes de cobalt à ceux de fer, d'aluminium et de chrome, il importait de déterminer rigoureusement leur teneur en eau ; voici pourquoi.

Deux sels d'une même base peuvent appartenir à des systèmes cristallins différents, comme, par exemple, $Co^2(C^2O^4)^6K^6$, aq. et $Al^2(C^2O^4)^6K^6$, aq. Ils devront aussi différer par l'hydratation ; et, de fait, le premier renferme 7^{mol}, le second, 6^{mol} d'eau. Inversement, ils peuvent avoir même forme cristalline, comme $Co^2(C^2O^4)^6Na^6$, aq. et $Al^2(C^2O^4)^6Na^6$, aq. A moins d'une anomalie assez rare dans l'isomorphisme, ils auront même hydratation ; en effet, l'un et l'autre contiennent $10H^2O$.

Or, s'il est impossible de se tromper sur la ressemblance

ou la dissemblance de deux formes cristallines, l'analyste non prévenu commettra bien facilement une erreur de 1^{mol} d'eau. En pareil cas, la cristallographie est un excellent guide de l'analyse et c'est grâce aux mesures qui m'ont été communiquées par M. Wyrouboff que j'ai pu rectifier l'hydratation du cobaltioxalate de potassium, des aluminoxalates et chromoxalates de sodium et de lithium.

L'eau est dosée par calcination de la matière et absorption dans un tube taré. 1^{g} de sel pulvérisé, mélangé d'oxyde de cuivre sec, est placé dans un tube de 5^{mm} de diamètre et 15^{cm} à 20^{cm} de longueur, fermé à l'une de ses extrémités. On chauffe progressivement jusqu'au rouge et l'on recueille l'eau dans un tube à ponce sulfurique.

Dans le cas du sel ammoniacal, il faut déduire, de l'eau totale recueillie, celle qui résulte de la combustion de l'ammoniac.

Propriétés générales. — Les cobaltioxalates sont des sels vert foncé bleuâtre, polychroïques, bien cristallisés, décomposés à sec vers 150°, avec départ d'acide carbonique. Ils se conservent indéfiniment à l'abri de la lumière, lorsqu'ils sont bien purs et se dissolvent facilement dans l'eau. Leurs dissolutions étendues se décomposent, très lentement à froid, immédiatement à 100°, en déposant de l'oxalate rose de protoxyde. Fraîchement préparées, elles ne précipitent pas par le chlorure de calcium, ce qui montre bien la dissimulation de l'acide oxalique et le caractère complexe des cobaltioxalates. Les alcalis les décomposent immédiatement, mais incomplètement à froid, en éliminant un précipité brun. Le chlorure de baryum les précipite à l'état d'un sel microcristallin, extrêmement volumineux, renfermant du baryum et du potassium en proportions variables.

Comparaison des oxalates complexes de cobalt, d'aluminium, de chrome et de fer.

L'aluminium, le chrome et le fer forment des oxalates complexes, plus stables, plus nombreux que ceux de cobalt et connus depuis longtemps déjà. En 1900, M. Wyrouboff a publié, sur leur composition et leurs formes cristallines, une étude très complète ([49]), d'où j'extrais les sels correspondant aux miens, pour les rassembler tous en un même tableau :

Cobalt $Co^2(C^2O^4)^6$...	Aluminium $Al^2(C^2O^4)^6$...
$(AzH^4)^6 + 6H^2O$	$(AzH^4)^6 + 6H^2O$
$K^6 + 7H^2O$	$K^6 + 6H^2O$
$Rb^6 + 8H^2O$	$Rb^6 + 6H^2O$
$Na^6 + 10H^2O$	$Na^6 + 10H^2O$
$Li^6 + 12H^2O$	$Li^6 + 12H^2O$
$K^5Na^{19} + 32H^2O$	$K^5Na^{19} + 32H^2O$
$Rb^3Na^3 + 5H^2O$	$Rb^3Na^3 + 5H^2O$
$(AzH^4)^3Na^3 + 7H^2O$	$(AzH^4)^3Na^3 + 7H^2O$

Chrome $Cr^2(C^2O^4)^6$...	Fer $Fe^2(C^2O^4)^6$...
$(AzH^4)^6 + H^2O$	$(AzH^4)^6 + 6H^2O$
$K^6 + 6H^2O$	$K^6 + 6H^2O$
$Rb^6 + 6H^2O$	$Rb^6 + 6H^2O$
$Na^6 + 10H^2O$	$Na^6 + 10H^2O$
$Li^6 + 12H^2O$	$Li^6 + 9H^2O$
$K^5Na^{19} + 32H^2O$	K^5Na
$Rb^3Na^3 + 7H^2O$	Rb^5Na
$(AzH^4)^3Na^3 + 7H^2O$	$(AzH^4)^3Na^3 + 7H^2O$

En ce qui concerne le système cristallin, je me bornerai à dire que tous les sels de même composition sont entièrement isomorphes, que leurs angles diffèrent en général de moins de 1°, tandis qu'au contraire les sels de compo-

([49]) WYROUBOFF, *Bull. Soc. Min.*, t. XXIII, 1900, p. 141.

sition différente ont des formes cristallines différentes, sans aucune exception.

Ce Tableau met en évidence quelques observations :

1° Dans la série des sesquioxydoxalates, le cobalt tient une place à part, en ce que ses sels d'ammonium, de potassium et de rubidium diffèrent entre eux par l'hydratation ;

2° Il n'existe que deux genres de sels rigoureusement communs aux quatre métaux : ceux d'ammonium et de sodium ;

3° Enfin, le cobalt s'éloigne du fer pour se rapprocher du chrome et surtout de l'aluminium.

Volumes moléculaires des sesquioxydoxalates. — La similitude imprévue du cobalt et de l'aluminium s'affirme encore davantage dans la comparaison des volumes moléculaires des oxalates complexes.

On entend par volume moléculaire d'un sel le quotient de son poids moléculaire par sa densité. Je mesure la densité par perte de poids, dans la benzine, d'un cristal placé dans un petit panier de platine, suspendu par un cheveu. Voici les résultats obtenus sur les oxalates isomorphes, les seuls qui soient à comparer :

	Cobalt.	Aluminium.	Chrome.	Fer.
Sel de AzH^4.......	478	478	484	492
» de Na	487	486	500	499
» de K — Na.....	464	463	472	»
» de Rb — Na....	446	447	»	»
» de AzH^4 — Na..	495	494	498	502

L'accord entre le cobalt et l'aluminium est exact à $\frac{1}{500}$ près.

Or, l'observation des propriétés les plus générales du cobalt et de l'aluminium ne s'accorde pas avec un rapprochement aussi étroit.

Considéré à l'état métallique, le cobalt est dense, réfrac-

taire, peu conducteur, magnétique; l'aluminium est léger, facilement fusible, très conducteur, non magnétique.

J'observe en passant que, trompés par le langage, nous confondons souvent les propriétés du métal avec celles de l'élément chimique; qu'entre le métal, agrégation particulière d'atomes, et l'atome élémentaire insaisissable, tel que nous le concevons et l'introduisons dans nos formules, il existe une grande différence, bien que nous les désignions tous deux par le même nom.

Il n'en est pas moins vrai que, par ses propriétés vraiment élémentaires, le cobalt est autrement voisin du fer que de l'aluminium : par le poids atomique, par la chaleur de combinaison, la stabilité des composés, par la coexistence dans les météorites, qui ne renferment pas d'aluminium.

A vrai dire, les caractères des cobaltioxalates et des aluminoxalates, sels complexes, doivent être rapportés aux radicaux $Co^2(C^2O^4)^6$, $Al^2(C^2O^4)^6$, et non pas au cobalt et à l'aluminium. Mais pourquoi le radical $Co^2(C^2O^4)^6$ est-il plus analogue à $Al^2(C^2O^4)^6$ qu'à $Fe^2(C^2O^4)^6$, bien qu'il existe moins de ressemblance entre Co et Al qu'entre Co et Fe? Je ne crois pas que la physique moléculaire puisse actuellement résoudre une semblable question.

RÉSUMÉ.

Les recherches expérimentales que je viens d'exposer ont donné trois genres de résultats.

Les premiers concernent la chimie analytique du cobalt et du nickel; les seconds, les propriétés physiques de ces deux métaux. Les derniers se rapportent uniquement aux sels de sesquioxyde de cobalt.

1. *Résultats analytiques.* — J'ai décrit les meilleurs moyens qualitatifs d'apprécier la pureté des sels de cobalt et de nickel et particulièrement de retrouver des traces de l'un des éléments dans un grand excès de l'autre.

Il est facile de découvrir des dix-millièmes de cobalt dans le nickel par le nitroso-β-naphtol d'Ilinski et von Knorre, mais la recherche inverse de traces de nickel dans le cobalt est un problème plus délicat.

Aucun procédé connu ne m'ayant donné de résultats suffisamment précis, j'ai adopté la méthode suivante. La liqueur cyanurée des métaux est oxydée par l'hypochlorite de soude; après avoir recueilli le précipité de peroxyde renfermant tout le nickel avec un peu de cobalt, je le redissous dans l'acide chlorhydrique, puis j'examine sa dissolution par photographie du spectre d'étincelles. En opérant ainsi, j'ai pu retrouver quelques dix-millièmes de nickel dans du cobalt.

Au point de vue quantitatif, malgré le nombre considérable de travaux traitant de l'analyse du cobalt et du nickel, la séparation de ces deux métaux était assez mal résolue en pratique pour qu'il m'ait fallu en reprendre l'étude.

Je me suis arrêté à la méthode de précipitation par le nitrite de potassium. En m'inspirant de cette observation que, pour isoler un sel dissociable, il faut opérer en présence d'un excès des produits de sa dissociation, je précipite le cobalt par un mélange convenable d'acide nitrique et de nitrite de potassium, afin de libérer un excès d'acide nitreux. Dans ces conditions, la méthode, très bonne en principe, acquiert une sûreté d'exécution qui lui faisait jusqu'à présent défaut.

Appuyé sur ces préliminaires, j'ai décrit les analyses du cobalt commercial en cubes et de l'asbolane de la Nouvelle-Calédonie, origine actuelle de tout le cobalt industriel.

2. *Étude des métaux. Purification.* — En ce qui concerne le cobalt et le nickel métalliques, dont les propriétés physiques étaient l'un des principaux objets de mon travail, j'ai adopté pour leur purification préalable des méthodes antérieurement connues, mais en les appli-

quant de telle sorte qu'elles permettent d'opérer sur plusieurs kilogrammes de matière.

Pour le cobalt, j'ai étudié trois procédés différents : 1° précipitation à l'état de cobaltinitrite de potassium; 2° épuisement du chlorure par l'éther saturé de gaz chlorhydrique; 3° conversion en chlorure purpuréocobaltique. Les deux premières méthodes ont l'avantage de donner un rendement illimité; la troisième, inférieure sous ce rapport, l'emporte sur les deux autres pour la pureté du produit obtenu.

Pour le nickel, après avoir éliminé le cobalt à l'état de cobaltinitrite de potassium, je précipite le métal sous la forme de chlorure ammoniacal $NiCl^2, 6AzH^3$, insoluble dans l'ammoniaque saturée de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le cobalt et le nickel, ainsi débarrassés de métaux étrangers, sont amenés à l'état d'oxalates de protoxydes, puis transformés en mousses métalliques, par calcination dans une atmosphère d'hydrogène.

Fusion. — La fusion du cobalt et du nickel est une opération délicate. Opérée sans précautions particulières, elle compromet facilement tout le travail antérieur de purification et c'est ici que j'ai rencontré les plus grandes difficultés matérielles de tout mon travail.

J'ai fondu les deux métaux, soit au chalumeau oxhydrique, soit, moins commodément, mais avec une pureté plus grande, au four de Fletcher, dans un creuset d'aluminate de chaux pur, et sous un courant d'hydrogène. Les deux métaux renfermaient en définitive $\frac{1}{2000}$ à $\frac{1}{4000}$ d'impuretés.

Propriétés physiques. — Les propriétés physiques du nickel, malgré certains nombres erronés, conservés par habitude dans la littérature chimique, étaient en somme exactement connues. Celles du cobalt, au contraire, sauf la chaleur spécifique, étaient fort incertaines et deux

d'entre elles, le point de fusion et la conductibilité électrique, à peu près ignorées, malgré leur importance.

Mes mesures montrent que la similitude physique du cobalt et du nickel est aussi grande que leur similitude chimique. Cependant, le cobalt est un peu plus dur, plus tenace, plus réfractaire et aussi plus conducteur que le nickel :

	Densité à 15°.	Dureté.	Point de fusion.	Chaleur spécifique de 20° à 100°.	Résistivité électrique à 0°.	Coefficient de temp. de 0° à 20°.	Charge de rupture.
Cobalt.	8,8	5,5	1530°	0,104	5,5	0,0055	50
Nickel.	8,8	3,5	1470°	0,108	6,4	0,0061	42

Étude des sels de sesquioxyde de cobalt. — Dans la série des sels de sesquioxyde de cobalt, corps de stabilité généralement faible, j'ai d'abord examiné les sels normaux.

Le sulfate cobaltique, $Co^2(SO^4)^3 + 18H^2O$, beau sel bleu finement cristallisé, décomposable par la chaleur et par l'humidité, se forme par oxydation électrolytique du sulfate cobalteux.

J'ai montré comment en présence d'un excès de sulfate cobabalteux et d'acide sulfurique, produits de la dissociation du sulfate cobaltique, la préparation primitive et irrégulière de Marshall réussissait à coup sûr.

De la même manière, j'ai obtenu le séléniate cobaltique inconnu jusqu'ici.

Aux sels cobaltiques complexes, forme plus stable des composés de sesquioxyde de cobalt, j'ai ajouté de nouveaux termes.

Ainsi, par oxydation électrolytique de l'acétate cobalteux, j'ai obtenu le cobaltiacétate de protoxyde de cobalt $Co^4(C^2H^3O^2)^{10}Co^2O + 5H^2O$, sel amorphe, très soluble dans l'eau.

Dans l'action du chlore sur l'acétate cobalteux, j'ai isolé le cobaltiacétate chloré de protoxyde de cobalt

$$[Co^4(C^2H^3O^2)^8Co^2_{,}]^2 CoCl^2 + 40H^2O$$

et son dérivé

$$[Co^4(C^2H^3O^2)^8NiCo]^2NiCl^2 + 40H^2O,$$

sels cristallisés, vert foncé, très solubles dans l'eau, remarquables par leur complexité moléculaire.

Incidemment, l'action correspondante du chlore sur l'acétate manganeux m'a permis d'obtenir par un moyen très simple l'acétate manganique de Christensen

$$Mn(C^2H^3O^2)^3 + 2H^2O.$$

Enfin, dans une étude complète de la série ébauchée des cobaltioxalates alcalins, j'ai obtenu les nouveaux sels suivants :

$$Co^2(C^2O^4)^6K^6 + 7H^2O$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Rb^6 + 8H^2O$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Na^6 + 10H^2O$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Li^6 + 12H^2O$$
$$Co^8(C^2O^4)^{24}K^5Na^{19} + 32H^2O$$
$$Co^2(C^2O^4)^6Rb^3Na^3 + 5H^2O$$
$$Co^2(C^2O^4)^6(AzH^4)^3Na^3 + 7H^2O.$$

Les cobaltioxalates alcalins sont des corps bien cristallisés, d'un vert dichroïque, assez stables. Par leur composition, ils rattachent le cobalt au fer, au chrome et surtout à l'aluminium, analogie imprévue qui m'a été confirmée par la détermination des volumes moléculaires des sesquioxydoxalates isomorphes.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME VI (8e série).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VI

DE LA 8e SÉRIE.

Le Gérant : Gauthier-Villars.

36137 Paris, Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

Index

8me SÉRIE. DÉCEMBRE 1905.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

HUITIÈME SÉRIE.

DÉCEMBRE 1905. — T. VI.

PARIS,
MASSON ET CIE, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120.

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1905

Ce Recueil paraît tous les mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *huitième Série* a commencé avec l'année 1904.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois, avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Algérie	34
Union postale	36

Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.

PRIX DES COLLECTIONS.

1re Série (1789-1815), 2e Série (1816-1840) (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3e Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4e Série (1864-1873) *avec la Table*	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*	310
6e Série (1884-1893) *avec la Table*	310
7e Série (1894-1903) *avec la Table*	310

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la *Commission des Annales de Chimie* et ses Éditeurs, MM. Masson et Cie mettent à la disposition des savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, quelques exemplaires de la QUATRIÈME et de la CINQUIÈME SÉRIE prises ensemble au prix de *quatre cents francs*, Tables comprises (au lieu de 618, achetées séparément).

« IL N'EST VENDU SÉPARÉMENT AUCUN VOLUME OU ANNÉE DES SÉRIES ANTÉRIEURES A LA SIXIÈME. » La sixième et la septième séries sont vendues par années séparées, au prix de 30 francs par année.

Prix des Tables vendues séparément :

3e Série, 2 volumes	15 fr.
4e Série, 1 volume	8
5e Série, 1 volume	10
6e Série, 1 volume	10

TABLE DES MATIÈRES.

DÉCEMBRE 1905.

36137 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.